



Carlos Morais
Augusto

**Estudo da Produção de Oxigénio por Adsorção com
Modulação de Pressão**



**Carlos Morais Estudo da Produção de Oxigénio por Adsorção com
Augusto Modulação de Pressão**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas, professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

Professor associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Licínio Manuel G. A. Ferreira

Professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas

Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

À minha mãe, tia, irmã e madrinha pelo incansável apoio que me prestaram. Aos meus sobrinhos.

Aos meus amigos Filipe pelo apoio, solidariedade e conselhos prestados, à Joana, Luís e Telmo.

Aos professores e colegas da licenciatura em Engenharia Química da Universidade de Aveiro, pelos imprescindíveis conhecimentos transmitidos ao longo dos últimos anos, fundamentais para a escrita da presente tese.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas, pelo apoio e conselhos prestados, fundamentais neste trabalho.

Finalmente, ao meu pai que recordo com imensa saudade, bem hajás.

Palavras-chave Criogénico, Membranas, PSA, Controlo.

Resumo Um processo de adsorção por modulação de pressão para a obtenção dos diferentes componentes do ar: azoto, árgon e oxigénio é abordado neste trabalho.

Começa-se por revisar o processo/tecnologia pioneiros na produção dos diferentes componentes do ar (destilação criogénica), abordando processos alternativos, desenvolvidos nas últimas décadas, baseados em membranas/adsorção com modulação de pressão.

Foram recolhidos na literatura dados experimentais das isotérmicas de adsorção e estes ajustados ao modelo DSL, base para os resultados obtidos com as simulações.

Abordam-se os mecanismos de transferência de massa, isotérmicas de adsorção e os modelos envolvidos e utilizados em simulações realizadas num programa implementado em gPROMS.

A simulação de um processo de adsorção com modulação de pressão (PSA) para a produção de oxigénio é baseada no modelo desenvolvido por Teague e Edgar (1999), onde se destaca a utilização da equação da válvula no cálculo das perdas de carga do sistema.

Finalmente é considerado o sistema de controlo por realimentação simples, utilizado um controlador PI. Foi verificado que, actuando sobre a válvula de descarga que liga na parte superior ambas colunas do PSA, é possível regular a pureza do oxigénio entre 60 e 65 %, com uma recuperação até 49 %.

Keywords Cryogenic, Membranes, PSA, Control.

Abstract An adsorption process using pressure modulation to obtain the main air components: nitrogen, argon and oxygen are discussed in this work.

We start to review the process/technology pioneering in the production of the different components from air (cryogenic distillation), following the alternative processes, developed in the last decades, based in membranes/adsorption with Pressure Swing.

Isothermal data were collected and adjusted to the DSL model, basis to the results get with the simulations.

We discuss the mass-transfer mechanisms, the adsorption isotherms and the models involved that were used in the simulations performed with the gPROMS program.

A simulation of a pressure swing adsorption process for the production of oxygen was carried out, based on the concepts developed by Teague and Edgar (1999), where it was stressed the valve equation to calculate the system pressure losses.

Finally, we consider a simple feed-backward control system, using a PI controller. We concluded that manipulating the discharge valve that connects the top of both PSA columns, it is possible to regulate the purity of oxygen between 60 and 65 % and a recovery up to 49 %.

Índice

Índice de figuras.....	viii
Índice de tabelas.....	x
Nomenclatura.....	xi
1. Introdução ^[4,12,20,24]	1
2. Processos de Separação baseados em adsorção ^[8,9]	2
2.1. Isotérmicas.....	2
2.1.1. Isotérmica DSL ^[2,3,6]	2
2.1.2. Traçado das Isotérmicas ^[5,7]	3
2.1.3. Adsorção atmosférica de gases por equilíbrio ^[10,23]	8
2.1.4. Cinética de adsorção ^[10,23]	9
3. Produção de oxigénio a partir do ar ^[4,12]	10
3.1. Criogénico ^[4]	10
3.1.1. Descrição do processo de separação do ar.....	10
3.1.2. Fases envolvidas no processo de separação do ar.....	11
3.1.2.1. Captação e compressão.....	11
3.1.2.2. Secagem.....	11
3.1.2.3. Purificação	12
3.1.2.4. Permutador primário	12
3.1.2.5. Destilação criogénica	13
3.1.2.6. Permutador secundário	18
3.1.2.7. Liquefação	19
3.1.2.8. Acondicionamento criogénico	22
3.1.2.9. Produções	24
3.2. Comparação dos processos com membranas para a separação do ar ^[10,15,16,20,21]	26
3.2.1. Produção de azoto	26
3.2.2. Produção de oxigénio ^[10,15]	27
3.2.3. Comparação dos diversos processos de produção.....	28

4. Modulação dum sistema PSA ^[10,13,14,17,18,20,23,24]	30
4.1. Modelo matemático	32
4.2. Queda de pressão desprezável	34
4.3. Balanços mássicos aos leitos	34
4.4. Balanço de energia ao leito	36
4.5. Isoterma de adsorção	36
4.6. Balanço material global	38
4.7. Modelo da queda de pressão	38
4.8. Modelo do sistema	40
4.9. Condições iniciais	41
4.10. Condições fronteira	42
4.11. Estimativa de parâmetros	46
4.12. Calor diferencial de adsorção	47
4.13. Parâmetros físicos do leito	48
4.14. Parâmetros da fase gasosa	49
4.14.1. Difusividade molecular	49
4.14.2. Coeficientes de transferência de massa	50
4.14.3. Condutividade térmica axial	51
4.14.4. Capacidade calorífica do leito	51
4.15. Parâmetros da válvula para a alimentação/exaustão e placa orifício	51
4.15.1. Coeficiente de descarga da válvula de orifício na purga	52
4.16. Avaliação de parâmetros por simulação de curvas de ruptura	52
4.17. Efeitos térmicos	52
5. Controlo do PSA ^[1,11,13,14]	53
5.1. Sistemas de controlo	53
5.2. Controlo por antecipação (<i>Feedforward</i>)	55
5.3. Controlo do PSA	56
6. Conclusões e trabalho futuro	62
7. Bibliografia	64

Índice de figuras

Figura 1: Quantidade de árgon adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15; 203,15 K.....	5
Figura 2: Quantidade de azoto adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15; 203,15 K.....	6
Figura 3: Quantidade de oxigénio adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15; 203,15 K.....	8
Figura 4: Dois tipos comuns de adsorventes microporosos. ^[10,23] (a) Partículas homogéneas com uma larga gama de tamanhos de poros. (b) <i>Pellet</i> compósita formada mediante agregação de pequenas partículas microporosas.....	10
Figura 5: Diagrama do processo da destilação criogénica: colunas C1, C2, C5 e permutador secundário ^[4]	15
Figura 6: Diagrama do processo da destilação criogénica: colunas C3 e C4 ^[4]	25
Figura 7: Permeabilidade do oxigénio versus selectividade ^[10]	27
Figura 8: Análise custo-benefício para vários sistemas produção de azoto a partir do ar ^[10]	27
Figura 9: Processo de produção de oxigénio com utilização de compressores ^[10]	28
Figura 10: Diagrama custo-benefício para os vários sistemas de produção de oxigénio a partir do ar ^[10]	29
Figura 11: Esquema de funcionamento dum PSA simples, com dois leitos ^[14,22]	31
Figura 12: Resposta dinâmica para uma alimentação de azoto seguida duma alimentação com oxigénio. Previsão do modelo para os tempos de do azoto, oxigénio e forma curvas ^[14]	52

Figura 13: Resposta dinâmica das temperaturas do leito a uma perturbação em degrau para uma alimentação de azoto, $t = 0$ s e $q^{\text{diff}} = 3233 \text{ cal.mol}^{-1}$ [14]	53
Figura 14: Diagramas de blocos de controlo do tipo realimentação e antecipação [11]	56
Figura 15: Sistema de controlo simples com realimentação para um PSA [1]	56
Figura 16: Evolução da pressão na coluna do PSA até atingir o estado estacionário cíclico	58
Figura 17: Evolução da fracção de oxigénio na coluna do PSA até atingir o estado estacionário-cíclico	59
Figura 18: Evolução da pureza e recuperação ao longo do tempo para um sistema PSA com um controlador PI	60
Figura 19: Evolução da pureza instantânea à saída do PSA após perturbação no 5º ciclo no valor pré-estabelecido na pureza média de 0,60 a 0,65	61
Figura 20: Evolução da pureza média à saída do PSA após perturbação no 5º ciclo no valor pré-estabelecido na pureza média de 0,60 a 0,65	60
Figura 21: Variação no coeficiente de abertura da válvula (variável manipulada) ante uma perturbação no ciclo nº 5 do valor pré-estabelecido da pureza média	61
Figura 22: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o argon para as temperaturas de 203,15 a 323,15 K.	77
Figura 23: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o azoto para as temperaturas de 203,15 a 323,15 K.	77
Figura 24: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o oxigénio para as temperaturas de 203,15 a 323,15 K.	77

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 323,15 K.	3
Tabela 2: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 297,15 K.	4
Tabela 3: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 233,15 K.	4
Tabela 4: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 203,15 K.	4
Tabela 5: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 323,15 K.	5
Tabela 6: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 297,15 K.	5
Tabela 7: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 233,15 K.	6
Tabela 8: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 203,15 K.	6
Tabela 9: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 323,15 K.	7
Tabela 10: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 297,15 K.	7
Tabela 11: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 233,15 K.	7
Tabela 12: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 203,15 K.	8
Tabela 13: Constantes de Henry e calores de adsorção para gases atmosféricos para alguns dos adsorventes mais comuns ^[10]	9
Tabela 14: Estrutura dos poros de adsorventes típicos ^[10]	9
Tabela 15: Constituição do ar atmosférico ^[4]	11
Tabela 16: Parâmetros do modelo virial ^[9]	47
Tabela 17: Parâmetros do modelo ^[4]	48

Nomenclatura

A_t	- Área da secção recta do leito	cm^2
b_f	- Fracção de recobrimento	—
C	- Concentração total da fase gasosa	mol.cm^{-3}
C_m	- Concentração da fase gasosa para o componente m	mol.cm^{-3}
C_{pa}	- Capacidade calorífica molar do leito	$\text{cal.}(\text{mol.K})^{-1}$
C_{pg}	- Capacidade calorífica molar do gás a pressão constante	$\text{cal.}(\text{mol.K})^{-1}$
C_{vg}	- Capacidade calorífica molar do gás a volume constante	$\text{cal.}(\text{mol.K})^{-1}$
C_D	- Coeficiente de descarga da válvula	—
C_{DV}	- Coeficiente de descarga da válvula de purga no instante k-1	—
$C_{D,k-1}$	- Coeficiente de descarga da válvula de purga no instante k-1	—
$C_{D,k}$	- Coeficiente de descarga da válvula de purga no instante k	—
$C_{D,purga}$	- Coeficiente de descarga da válvula de purga	—
$C_{m,init}$	- Composição do gás para o componente m, nas condições iniciais	mol.cm^{-3}
d	- Diâmetro	cm
D	- Coeficiente de difusão axial	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_L	- Coeficiente de dispersão axial	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_m	- Difusividade molecular do componente m	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{e,m}$	- Difusividade molecular efectiva do componente m	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{p,m}$	- Difusividade da partícula para o componente m	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
e_{k-1}	- Erro no instante k-1	—
e_k	- Erro no instante k	—
F	- Caudal molar	mol.s^{-1}
F_{in}	- Caudal molar de entrada	mol.s^{-1}
F_{out}	- Caudal molar de saída	mol.s^{-1}
$F_{out}^{(1)}$	- Caudal molar de saída para o componente 1	mol.s^{-1}
F_{purga}	- Caudal molar da purga	mol.s^{-1}
i	- Componente i	—
l	- Comprimento do leito	cm
L	- Comprimento do leito	cm
l_B	- Comprimento do leito do adsorvente	cm
j	- Componente j	—

k	- Coeficiente de transferência da massa para o adsorvato	s^{-1}
$k_{o,m}$	- Coeficiente de transferência da massa para o adsorvato	s^{-1}
K_o	- Coeficiente de transferência da massa para o adsorvato	s^{-1}
K_1	- Coeficiente de transferência da massa para o adsorvato	s^{-1}
K_2	- Coeficiente de transferência da massa para o adsorvato	s^{-1}
K	- Constante de Henry	$mol.(g.torr)^{-1}$
K_m	- Constante de Henry para o componente m	$mol.(g.torr)^{-1}$
m_C	- Número máximo das moléculas adsorvidas na cavidade do zeólito	—
$m_{C,i}$	- Número máximo das moléculas do componente i adsorvidas na cavidade do zeólito	—
p_o	- Pressão parcial	bar
p_m	- Pressão parcial do componente m que corresponde às condições do equilíbrio com a quantidade máxima adsorvida q_m do componente m	bar
$p^{(1)}$	- Pressão parcial do componente 1	bar
P_1	- Pressão parcial do componente 1	bar
P_2	- Pressão parcial do componente 2	bar
$p^{(2)}$	- Pressão parcial do componente 2	bar
M	- Número componentes	—
MW	- Massa molecular do componente	$g.mol^{-1}$
MW_{O_2}	- Massa molecular do oxigénio	$g.mol^{-1}$
MW_{N_2}	- Massa molecular do azoto	$g.mol^{-1}$
\overline{MW}	- Massa molecular média do componente	—
P	- Pressão	bar
P_u	- Pressão da corrente de topo	bar
P_d	- Pressão da corrente da base	bar
P_{SUP}	- Pressão da fonte	bar
P_{EX}	- Pressão de saída	bar
P°	- P total nas condições de equilíbrio para a quantidade total do adsorvente q	bar
q	- Quantidade total adsorvida	$mol.g^{-1}$
q_m	- Quantidade total adsorvida do componente m	$mol.g^{-1}$
q^*	- Quantidade total adsorvida quando o gás e as fases adsorvidas se encontram em equilíbrio	$moléculas.cavidade^{-1}$

q°	- Quantidade total adsorvida quando o gás e as fases adsorvidas se encontram em equilíbrio	mol.g ⁻¹
q_m^*	- Quantidade total adsorvida do componente m quando o gás e as fases adsorvidas se encontram em equilíbrio	moléculas. cavidade ⁻¹
q_m°	- Quantidade total adsorvida do componente m quando o gás e as fases adsorvidas se encontram em equilíbrio	mol.g ⁻¹
q^{diff}	- Calor diferencial de adsorção	cal.mol ⁻¹
Q_o	- Calor isotérico de adsorção para o componente m na equação virial	Kcal.mol ⁻¹
$Q_{o,m}$	- Calor isotérico de adsorção para o componente m na equação virial	Kcal.mol ⁻¹
R	- Constante universal dos gases perfeitos	cm ³ .bar. (mol K) ⁻¹
R_p	- Raio da <i>pellet</i> do adsorvente	cm
t_{cycle}	- Tempo de ciclo	s
t	- Tempo	s
T	- Temperatura	° C ou K
T_w	- Temperatura da parede	° C ou K
$T_{w,init}$	- Temperatura da parede no instante inicial	° C ou K
T_{l^+}	- Temperatura do gás à saída do leito	° C ou K
T_{0^-}	- Temperatura do gás da alimentação	° C ou K
$T_{0^-}^{(1)}$	- Temperatura do gás da alimentação	° C ou K
u	- Velocidade superficial	cm.s ⁻¹
V	- Volume da cavidade do zeólito	$\left(\overset{\circ}{\text{Å}}\right)^3$
$y_{m,init}$	- Fracção molar do componente m no instante inicial	_____
$y_{m,0^-}$	- Composição do gás à saída do leito	_____
y_{m,l^+}	- Fracção molar do componente m	_____
$y_{M,init}$	- Fracção molar do componente M no instante inicial	_____
W	- Caudal mássico	g.s ⁻¹
z	- Comprimento do tubo	cm

Caracteres Gregos

β	- Volume molecular do adsorvato	$\left(\overset{\circ}{\text{\AA}}\right)^3$
ε	- Porosidade do leito	—
ε_p	- Porosidade da partícula	—
λ_g	- Condutividade térmica da fase gasosa na dimensão axial	cal.(cm.s.K) ⁻¹
λ_l	- Condutividade térmica	cal.(cm.s.K) ⁻¹
ρ_b	- Massa específica do leito	g.cm ⁻³
ρ_s	- Massa específica do zeólito	g.cm ⁻³
σ	- Difusividade do fluxo	mol.(cm ² .s) ⁻¹
σ_T	- Fluxo de calor através do leito na dimensão axial, devido à condução	mol.(cm ² .s) ⁻¹
τ	- Tortuosidade	—
τ_i	- Constante de tempo do controlador proporcional integral	s

1. Introdução ^[4,12, 20, 24]

Sendo o ar uma mistura constituída por oxigénio (21 %), azoto (78 %) e árgon (1 %), os dois primeiros componentes ocupam a segunda e a terceira posição a nível mundial. Devido à enorme procura destes gases, a destilação criogénica foi a primeira tecnologia utilizada para a obtenção destes gases a partir do ar.

Actualmente existem outros processos alternativos para a obtenção destes gases, os quais, têm sido desenvolvidos nas últimas três décadas com resultados satisfatórios. Entre eles se destacam os processos baseados em adsorção, ocupando actualmente 20 % da produção mundial baseada nestes processos.

Estes processos foram desenvolvidos como alternativa a separações difíceis, as quais, se tornaram inviáveis com sistemas tradicionais. A crescente procura por estes processos de separação deve-se ao baixo consumo energético envolvido o que constitui, nos dias de hoje, um factor importante na escolha dum processo de separação.

Na obtenção de oxigénio enriquecido a partir do ar ambiente a nível industrial, um factor determinante na energia requerida pelo sistema consiste na relação entre a alta pressão na adsorção e na baixa pressão na desorção.

O processo de separação baseado em adsorção com modulação de pressão, PSA, foi desenvolvido por Skarstrom, Domine e Guerim de Montgareuil em 1957-58. Este sistema foi projectado para a produção em pequena e em larga escala, variando desde alguns litros de oxigénio por minuto com vista aplicações médicas, até dezenas de toneladas por dia para aplicações industriais.

O processo de separação com adsorção modulada de pressão é um processo cíclico dum sistema constituído por um sólido estacionário, um adsorvente e um fluido que passa através do mesmo. A separação baseia-se na retenção de um dos componentes no adsorvente a partir da mistura que caracteriza a alimentação. A matéria não-adsorvida passa através do adsorvente. A matéria adsorvida fica retida no adsorvente até ficar saturado. Quando se atinge este ponto, procede-se à sua regeneração.

É por esta razão que o sistema dum PSA é cíclico, onde, numa coluna se processa a adsorção e na outra se verifica a regeneração do leito. O processo não termina antes da saturação total ou da regeneração completa do leito.

os2. Processos de Separação baseados em adsorção ^[8,9]

2.1 Isotérmicas

2.1.1 Isotérmica DSL ^[2,3,6]

De acordo com a teoria DSL, a quantidade adsorvida q , em função da pressão é dada por

$$q = \frac{m^{(b)} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} + \frac{m^{(d)} \cdot d \cdot P}{1 + d \cdot P} \quad (\text{Eq. 1})$$

Assumindo-se que a capacidade da monocamada e o parâmetro de afinidade para o primeiro sítio de adsorção, $m^{(b)}$, b e para o segundo local, $m^{(d)}$, d , respectivamente, assumiu-se que o primeiro local de adsorção possui maior afinidade, ou seja, $b > d$, considerando-se $m^{(b)}$ e $m^{(d)}$ constantes.

Utilizando-se o modelo DSL (*Dual-Site Langmuir*) é possível obter um bom ajuste dos dados experimentais devido a flexibilidade de se poder ajustar quatro parâmetros por componente. Isto é verificado ao tratar os dados experimentais de adsorção do argon, azoto e oxigénio recolhidos neste trabalho.

Introduzindo as restrições acima assinaladas, a DSL é ainda compatível ou equivalente a outros métodos para a representação do equilíbrio com maior rigor termodinâmico como as baseadas na teoria do IAST ^[7]. Esta teoria descreve o equilíbrio de fase para sistemas binários e multicomponente, com base em isotérmicas dos componentes puros, envolvendo um processo iterativo. Utilizando a DSL para o componente puro e as restrições na equação 1, no formalismo da teoria IAST, obtém-se como resultado a extensão para multicomponente do DSL como se mostra na equação 2, garantindo a consistência termodinâmica do modelo DSL.

$$q_i = \frac{m^{(b)} \cdot b_i \cdot P_i}{1 + \sum_i b_i \cdot P_i} + \frac{m^{(d)} \cdot d_i \cdot P_i}{1 + \sum_i d_i \cdot P_i} \quad (\text{Eq. 2})$$

2.1.2 Traçado das isotérmicas [5,7]

Efectuaram-se os ajustes dos dados experimentais à isotérmica DSL (*Dual-Site Langmuir*), contendo dois termos e quatro parâmetros (b_1 , b_2 , q_{m_1} e q_{m_2}).

Com valores experimentais da pressão parcial, P , quantidade adsorvida, n , atribuíram-se valores a b_1 , b_2 , q_{m_1} e q_{m_2} iniciais, sabendo-se que b_1 , b_2 , q_{m_1} e q_{m_2} são positivos

Os parâmetros em questão foram calculados e ajustados, utilizando o Excel TM. Para cada substância e para cada temperatura, os parâmetros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Com a minimização dos resíduos, obtiveram-se os parâmetros que melhor ajustam o modelo DSL aos dados experimentais. Aos parâmetros foram dados valores iniciais, cumprindo as restrições de acordo com a teoria do modelo DSL. Com valores iniciais e após o primeiro ajuste aos parâmetros para cada temperatura, procedeu-se a um ajuste final minimizando a soma de todos os resíduos relativos às diversas temperaturas. Traçaram-se as curvas utilizando o modelo DSL e incorporando os parâmetros obtidos nos ajustes efectuados.

A seguir, apresentam-se os gráficos e os parâmetros de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Exceptuando o árgon para as temperaturas de 233,15 e 203,15 K, todos os parâmetros calculados se ajustam bastante bem para as substâncias estudadas.

Na tabela 1 apresentam-se os parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon, para uma temperatura de 323,15 K.

Tabela 1: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 323,15 K.

b_1	0,032
b_2	0,004
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Os valores de b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon, para uma temperatura de 297,15 K encontram-se na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 297,15 K.

b_1	0,05
b_2	0,005
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Nas tabelas 3 e 4, apresentam-se os valores dos parâmetros para o árgon para as temperaturas de 233,15 e 203,15 K.

Tabela 3: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 233,15 K.

b_1	0,21
b_2	0,03
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Tabela 4: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o árgon a 203,15 K.

b_1	0,39
b_2	0,10
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

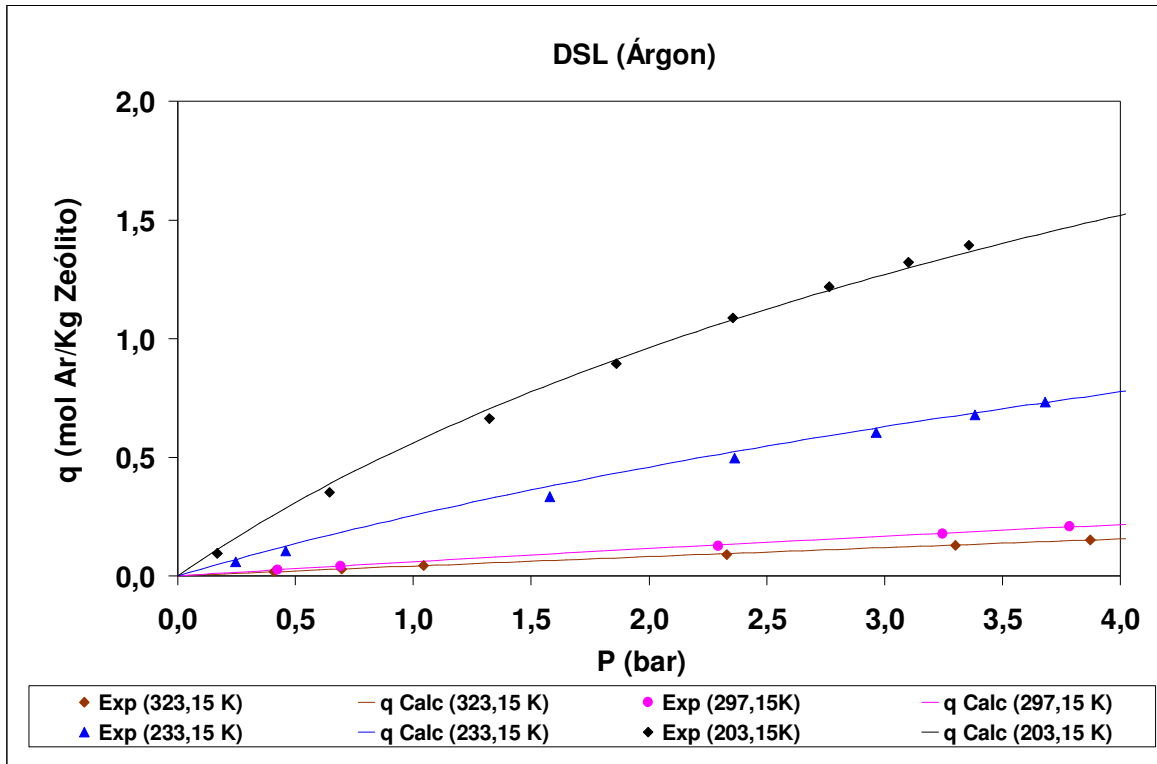


Figura 1: Quantidade de árgon adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15 e 203,15 K.

Na tabela 5 apresentam-se os parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto, para uma temperatura de 323,15 K.

Tabela 5: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 323,15 K

b_1	0,15
b_2	0,014
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Os valores de b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto, para uma temperatura de 297,15 K encontram-se na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 297,15 K.

b_1	0,335
b_2	0,021
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

I Nas tabelas 7 e 8, apresentam-se os valores dos parâmetros para o azoto e para as temperaturas de 233,15 e 203,15 K.

Tabela 7: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 233,15 K.

b_1	4,0
b_2	0,20
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Tabela 8: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o azoto a 203,15 K.

b_1	20,0
b_2	0,70
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

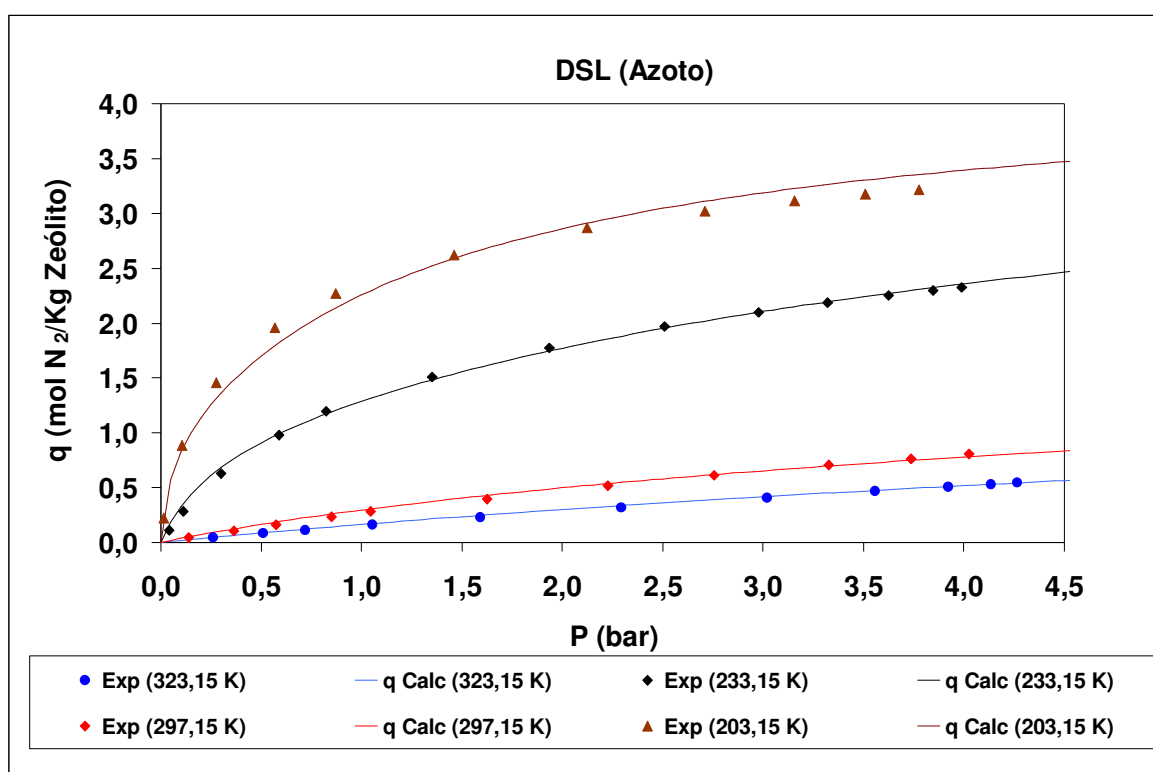


Figura 2: Quantidade de azoto adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15 e 203,15 K.

Na tabela 9 apresentam-se os parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio, para uma temperatura de 323,15 K.

Tabela 9: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 323,15 K.

b_1	0,045
b_2	0,0047
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Os valores de b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio, para uma temperatura de 297,15 K encontram-se na tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 297,15 K.

b_1	0,08
b_2	0,005
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Nas tabelas 11 e 12, apresentam-se os valores dos parâmetros para o oxigénio para as temperaturas de 233,15 e 203,15 K.

Tabela 11: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigénio a 233,15 K.

b_1	0,0593
b_2	0,0302
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

Tabela 12: Parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} , q_{m_2} para o oxigênio a 203,15 K.

b_1	0,233
b_2	0,012
q_{m_1}	0,90
q_{m_2}	3,40

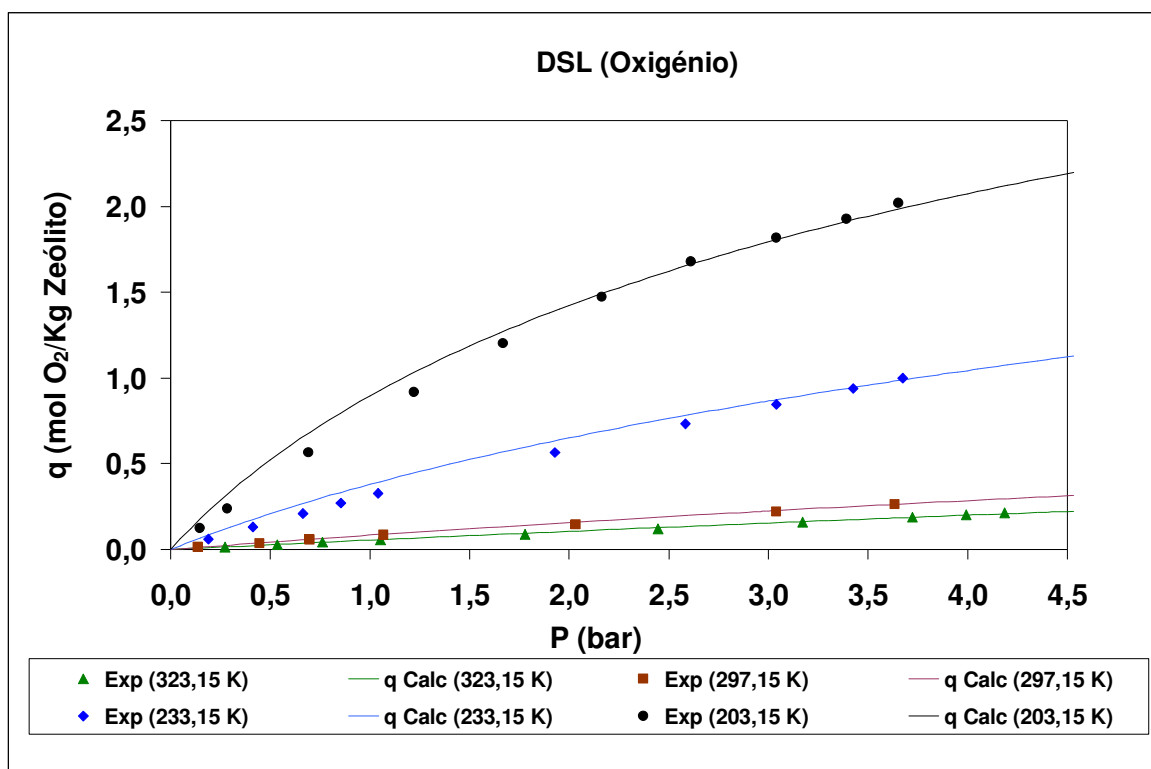


Figura 3: Quantidade de oxigênio adsorvido num zeólito 13X em função da pressão a 323,15; 297,15; 233,15 e 203,15 K.

2.1.3 Adsorção atmosférica de gases por equilíbrio [10,23]

Uma vez que a separação do ar constitui uma das maiores aplicações do PSA, apresenta-se um breve resumo onde se apresentam dados de equilíbrio de adsorção do oxigênio, azoto e argon para os adsorventes mais vulgares. Na tabela seguinte apresentam-se constantes de Henry e calores de adsorção para as substâncias consideradas.

Tabela 13: Constantes de Henry e calores de adsorção para gases atmosféricos para alguns dos adsorventes mais comuns.^[10]

Sorbate	Adsorbent	$K_0 \times 10^{7a}$ (mmole/g Torr)	$-\Delta H$ (kcal/mole)
O ₂	4A	6.84	3.2
	5A	8.3	3.3
	CMS	10.5	3.8
N ₂	4A	3.6	4.35
	5A	2.0	5.0
	CMS	10.5	3.8
Ar	5A	5.82	3.36
	CMS	8.0	4.0

^a K_0 is expressed per gram of zeolite crystal. To estimate the value for pelleted adsorbent it is necessary to correct for the presence of the binder (assumed inert). Binder content is typically 15–20% by weight. Data are from Derrah et al.¹⁶ and Ruthven and Raghavan.³⁵ Values are approximate, since, particularly for CMS adsorbents, there is considerable variation between different materials.

2.1.4 Cinética de adsorção [10, 23]

A taxa de adsorção física é, geralmente, controlada por limitações difusionais comparativamente à taxa de equilíbrio à superfície a qual, para a adsorção física, é muito rápida. Partindo partir da cinética de sorção, os adsorventes podem ser classificados em duas grandes classes: homogêneos e compósitos, de acordo com a tabela que se segue.

Tabela 14: Estrutura dos poros de adsorventes típicos. [10]

Adsorventes Homogêneos: Distribuição de tamanho de poros unimodal	Adsorventes Heterogêneos: Distribuição de tamanho de poros bimodal
Sílica Gel	Peneiros de carvão molecular
Alumina Activada	Zeoólitos em forma de <i>pellet</i>
Carvão Activado	Resinas de troca iónica macrorecticulares
Resinas de troca iónica homogêneas	

A forma esquemática destes adsorventes encontra-se na figura abaixo indicada.

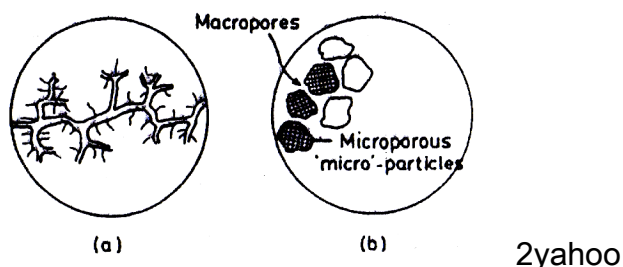


Figura 4: Dois tipos comuns de adsorventes microporosos.^[10,23]

- (a) Partículas homogêneas com uma larga gama de tamanhos de poros.
- (b) Pellet compósita formada mediante agregação de pequenas partículas microporosas.

3. Produção de oxigénio a partir do ar ^[4,12]

O oxigénio obtido a partir do ar pode ser obtido por diferentes processos. Sendo assim, este elemento pode ser produzido por modulação de pressão, com utilização dum PSA, utilizando membranas e por destilação criogénica do ar, arrefecido a temperaturas negativas. Sendo uma substância com enorme procura a nível mundial, tal facto leva ao contínuo aperfeiçoamento das diferentes tecnologias disponíveis para a sua obtenção, as quais, serão abordadas a seguir.

3.1 Criogénico ^[4]

Nota: a parte da destilação criogénica é confidencial. Caso deseje mais informações, por favor contacte-me pelos e-mails: carlos.augusto@ua.pt e/ou eng_cmorais@yahoo.com.

3.2 Comparação dos processos com membranas e PSA para a separação do ar [10,15,16, 20, 21]

3.2.1 Produção de azoto

Para uma razão de permeabilidades de 5, típicas para a actual geração de processos envolvendo membranas, obtêm-se purezas de gama média-alta, semelhantes às do processo PSA, verificando-se diferenças nos seus perfis. Os sistemas envolvendo PSA são vantajosos na região alta pureza, enquanto que as membranas se tornam vantajosas quando os requisitos de pureza são menores. Em ambos os processos, a potência necessária para comprimir o ar de alimentação constitui o principal componente do custo operacional. Os valores de recuperação – perfis de pureza, para a mesma razão de pressões, fornecem uma comparação directa dos custos operacionais para cada componente.

Processos envolvendo peneiros moleculares de carbono (*Carbon Molecular Sieves* - CMS) encontram-se operacionais há cerca de 10 anos e, desta forma, o processo tem sido bem optimizado. A actual geração de adsorventes CMS oferece uma razão de difusividades de cerca de 100, mas o perfil pureza-recuperação é, praticamente invariante face a um novo aumento deste rácio.

Em contrapartida, a actual geração de membranas possui razões de permeabilidades de 5-6. Embora existam membranas com maiores selectividades a permeabilidade é, geralmente, muito baixa.

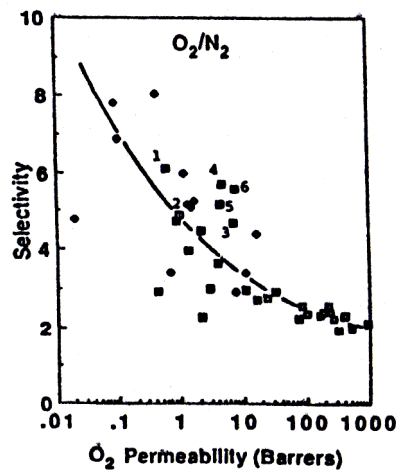


Figura 7: Permeabilidade do oxigénio versus selectividade.^[10]

Apesar disto é evidente que, um pequeno aumento na selectividade da membrana, confere a este processo de separação uma vantagem na produção de azoto, face ao processo envolvendo um PSA.

Na figura 8 apresentam-se resultados dum estudo económico, tendo em conta o capital e os custos operacionais.

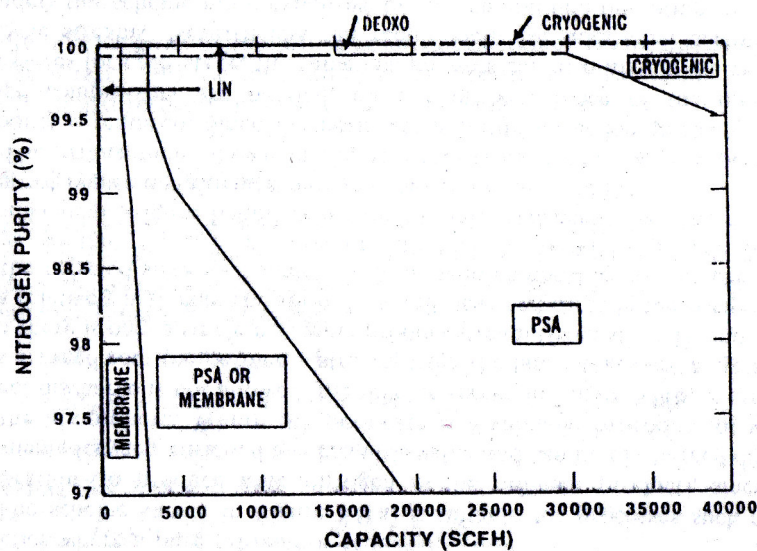


Figura 8: Análise custo-benefício para vários sistemas produção de azoto a partir do ar.^[10]

Para escalas suficientemente grandes de operação, o processo criogénico é a melhor escolha. Os processos com PSA e membranas são preferíveis para produções menores.

O balanço global em termos económicos para sistemas membranares e de PSA depende, essencialmente, da escala de operação. Para pequenas produções, os processos membranares são preferíveis aos processos com PSA, utilizados em produções superiores.

3.2.2 Produção de oxigénio [10,15]

Na figura 9 apresenta-se uma comparação entre processos de produção membranares e de PSA para a produção de oxigénio.

O processo de produção com membranas depende da recuperação do produto obtida no permeado. Para se recuperar o permeado na forma pura, são necessários 2 a 3 estágios com compressores.

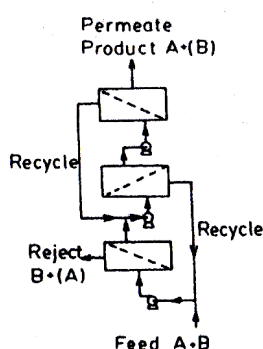


Figura 9: Processo de produção de oxigénio com utilização de compressores.[10]

Tal processo não é economicamente viável face ao PSA com o respectivo zeólito, para a produção de oxigénio, obtido como refinado. O processo de produção de oxigénio com membranas é limitado, por razões económicas, a uma única etapa. Desta forma, a pureza do produto (O_2) é limitada a 50 %. Dentro desta gama, o PSA e as membranas

são processos igualmente competitivos. Para purezas e produções superiores, os sistemas com PSA são mais competitivos, seguindo-se a adsorção com modulação de vácuo e, por último, a destilação criogénica.

3.2.3 Comparação dos diversos processos de produção

Programas intensivos de investigação, destinados a desenvolver e melhorar membranas para separação de gases estão em curso em diversos laboratórios.

Uma vez que os custos de capital dos processos envolvendo membranas e PSA aumentam linearmente com a capacidade, tal não acontece no caso da destilação criogénica. Por esta razão, será de esperar que os processos membranares e de PSA tenham pequenas/médias aplicações comerciais, enquanto que os processos como a destilação criogénica serão utilizados para produções em larga escala.

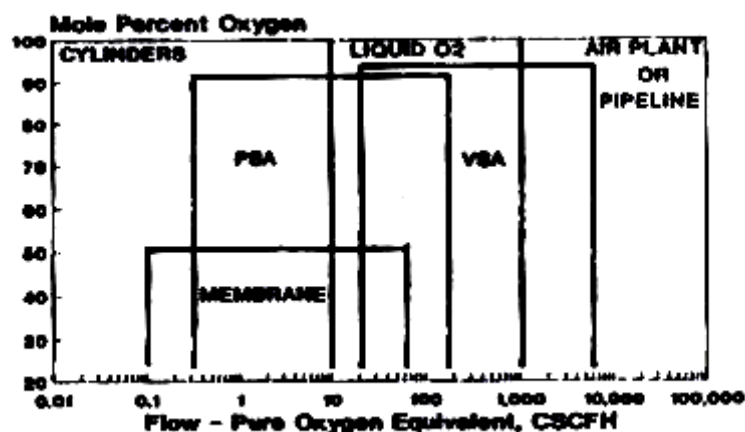


Figura 10: Diagrama custo-benefício para os vários sistemas de produção de oxigénio a partir do ar.^[10]

4. Modelação dum sistema PSA [10,13,14,17,18,20,22,24]

Sendo importante a utilização do oxigénio na aviação militar, desenvolveu-se um modelo dinâmico preditivo duma pequena unidade de PSA, afim de avaliar, otimizar, e controlar os sistemas de produção de oxigénio enriquecido para estes fins. Tal unidade é conhecida como um sistema *on-board* de geração de oxigénio, “*On-Board Oxygen Generation System*”, (OBOGS). A OBOGS tem vantagens em relação ao oxigénio engarrafado pois é mais segura e não possui limitação no tempo de voo.

A aplicação de PSA para produzir oxigénio num avião militar, envolve a necessidade de desenvolver um modelo dinâmico do processo, capaz de prever a resposta do consumo, composição e alimentação de produto, afim de prever mudanças na pressão e composição da alimentação, tempo de ciclo, e taxa de fluxo do produto.

Por último constata-se que as forças armadas necessitam duma ferramenta que possa prever, de que forma um determinado agente contaminador na guerra química (por exemplo), afectará o piloto, caso o agente contaminante entre no ar de alimentação do OBOGS.

Na figura 11 representa-se esquematicamente um sistema PSA com 2 leitos, contendo um sistema de válvulas de solenóide e regulador de pressão, tal como foi apresentado no artigo de Teague e Edgar (1999).

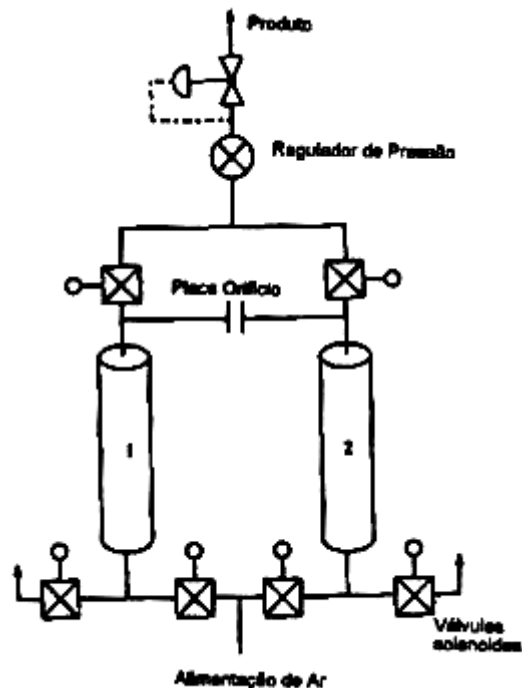


Figura 11: Esquema de funcionamento dum PSA simples, com dois leitos.^[14,22]

O modelo dinâmico pode também ser usado para avaliar e otimizar as unidades de produção do oxigénio em questão. Para tal, é necessário avaliar o desempenho da unidade à escala piloto. Assim, relaciona-se o desempenho da unidade (pureza e recuperação do oxigénio) às variáveis de operação (fluxo de produto, pressão da alimentação, tempo de ciclo, e temperatura). Desta forma, é possível determinar as condições óptimas de operação, assim como as características óptimas do orifício de saída para um determinado fluxo, após entrada da unidade em funcionamento.

Por fim, aborda-se o controlo do modelo baseado em unidades *on-board* de PSA.

Estas razões estão subjacentes ao desenvolvimento dum modelo de computador para um pequeno processo de separação do ar por adsorção com modulação de pressão.

Assim, formulou-se um modelo matemático para os leitos de adsorção, utilizando-se os conceitos fundamentais de transferência de massa e calor.

Desenvolveu-se um modelo de PSA em que as equações típicas de conservação da massa e energia são acopladas com uma ODE que descreva a conservação total para calcular o historial da pressão e modelos das válvulas para a válvula de orifício à saída,

assim como o fluxo de gás, dentro e fora dos leitos. Tais fluxos são descritos pela equação de balanço global.

Visto que a queda de pressão através dos leitos é desprezável, não se introduz a equação de Ergun no cálculo da mesma.

Através dos sistemas de equações resultantes, o modelo de PSA obtido consegue descrever a taxa de variação da pressão em cada leito, assim como os fluxos através das válvulas de alimentação, de saída e de orifício.

Todos os parâmetros no modelo foram estimados recorrendo a fontes da literatura, com excepção da válvula de alimentação/saída e coeficientes de descarga para a válvula de orifício.

4.1 Modelo matemático

Um sistema para a produção de oxigénio *on-board*, OBOGS é, provavelmente, o sistema de PSA mais simples. Neste sistema, existem somente duas etapas distintas de operação nesta unidade. Assim, durante a primeira metade do ciclo, a produção situa-se no leito 1, enquanto que, o leito 2, se encontra a purgar em contra-corrente. Durante a segunda metade do ciclo, assiste-se à inversão do papel de cada leito.

A pressurização e o *blowdown* ocorrem no início de cada etapa e o produto é extraído quando o leito de produção se encontra a pressurizar. Desta forma, verifica-se uma variação no caudal do produto obtido.

Um regulador de pressão na extremidade do produto tem como função baixar a flutuação do caudal em questão.

No desenvolvimento do modelo do leito, assumiram-se os seguintes pressupostos:

1. O transporte de massa e calor, no sentido radial, é desprezado, considerando-se apenas o transporte no sentido axial;
2. A dispersão axial para a fase gasosa pode ser distribuída num único coeficiente de dispersão axial;
3. O processo de separação do ar do balanço é determinado pelo equilíbrio. A resistência principal à transferência de massa ocorre quando a difusão se dá nos macroporos. Em tais circunstâncias, pode-se aplicar o modelo da força directriz linear;
4. O Azoto é adsorvido em maior quantidade. Desta forma, a mudança verificada na velocidade para a fase gasosa, ao longo da dimensão axial é significativa;

O balanço material à fase gasosa deve ser escrito tendo em atenção que:

5. A fase gasosa é ideal;
6. Os leitos são adiabáticos;
7. A capacidade calorífica molar para a fase adsorvida é igual à da fase gasosa;
8. A queda de pressão através do leito é desprezável;

Afim de simplificar a derivação das equações, a escrita das leis de conservação foi feita em termos molares, em vez de termos mássicos. Tal simplificação é razoável, uma vez que as massas moleculares do oxigénio e azoto são similares.

4.2 Queda de pressão desprezável

Examinando em detalhe a importância da queda de pressão através do leito, durante as etapas de pressurização e *blowdown*. E combinando a lei de Darcy com a equação da continuidade, estes autores derivaram uma constante adimensional, r , que varia directamente com tempo de pressurização, o tamanho da partícula do adsorvente e a pressão inicial da coluna. Verificaram ainda que, tal constante, varia inversamente com a viscosidade da fase gasosa e o comprimento da coluna. Para a etapa da pressurização, onde o valor de τ excede 0,5, os gradientes de pressão são desprezáveis. Utilizando os critérios estabelecidos por estes autores e considerando um leito de OBOGS com um zeólito de (16 x 40)-mesh 13X, com um comprimento de 0,5 m, e um tempo mínimo de pressurização de 5 s (observado experimentalmente), com $\tau \geq 140$. Fisicamente, este resultado indica que a queda de pressão através dos leitos é insignificante quando comparada com as quedas de pressão verificadas no topo e base dos mesmos. Por esta razão, a equação de conservação do momento pode ser desprezada para o modelo que descreve os leitos, apesar das quedas de pressão no topo e na base da coluna serem necessárias, pois as suas características determinam o fluxo de gás ao longo do processo.

4.3 Balanços mássicos aos leitos

O balanço ao componente para a fase gasosa é obtido a partir de um balanço molar a um elemento diferencial cilíndrico para o leito do adsorvente:

$$\varepsilon \frac{\partial C_m}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial q_m}{\partial t} = - \frac{\partial (u C_m)}{\partial z} + \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

O balanço total ao componente é dado por

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{\partial(uC)}{\partial z} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde

$$q = \sum_{m=1}^M q_m \quad (\text{Eq. 5})$$

Se estivermos em presença de um gás ideal, então

$$C = \frac{P}{RT} \quad (\text{Eq. 6})$$

Substituindo e expandindo os termos da derivada, tem-se que

$$\frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_s(1-\varepsilon) \frac{1}{C} \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{u}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{Eq. 7})$$

O balanço molar ao componente adsorvido na fase sólida é dado por

$$\frac{\partial q_m}{\partial t} = k_m (q_m^o - q_m) \quad (\text{Eq. 8})$$

Assumiu-se que a taxa de troca de massa entre o gás e a fase sólida pode ser estimada assumindo o modelo da *Força Directriz Linear* (LDF), na qual, k_m , é o coeficiente de transferência de massa de m.

4.4 Balanço de energia ao leito

Um balanço de energia a um elemento cilíndrico diferencial do adsorvente, do leito de adsorventes, leva à seguinte equação de conservação da energia:

$$\begin{aligned} \varepsilon C C_{vg} (1-\varepsilon)(C_{pa} - q C_{vg}) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_s (1-\varepsilon) \left(\sum_{m=1}^M q_m^{diff} \frac{\partial q_m}{\partial t} \right) = \\ = -u C C_{vg} \frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon \lambda_g \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - P \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

4.5 Isotérmica de adsorção

Segundo Teague et al ^[14], a contribuição do equilíbrio nas moléculas/cavidade versus pressão dum gás puro adsorvido, em zeólitos cristalinos pode ser modelado pela equação virial:

$$q^* = \frac{Kp + (Kp)^2 (1 - 2\beta/v)^2 + \dots + \frac{(Kp)^{m_c}}{(m_c - 1)!} (1 - m_o \beta/v)^{m_c}}{Kp + \frac{(Kp)^2}{2!} (1 - 2\beta/v)^2 + \dots + \frac{(Kp)^{m_c}}{m_c!} (1 - m_o \beta/v)^{m_c}} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde

$$K = K_o \exp \left(-\frac{Q_o}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Para um sistema de dois componentes, a contribuição do equilíbrio para o componente 1 é dado por:

$$q_1^* = K_1 p_1 + \sum_{j=1}^{m_{c,2}} \sum_{i=0}^{m_{c,1}} \frac{(K_1 p_1)^i (K_2 p_2)^j (1 - j\beta_1/v - j\beta_2/v)^{(i+j)}}{(i-1)! j!} \cdot \left[1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + \sum_{j=1}^{m_{c,2}} \sum_{i=0}^{m_{c,1}} \frac{(K_1 p_1)^i (K_2 p_2)^j (1 - j\beta_1/v - j\beta_2/v)^{(i+j)}}{i! j!} \right] \quad (\text{Eq. 12})$$

para $i+j \geq 2$, $i\beta_1 + j\beta_2 \leq v$ e onde

$$K_m = K_{o,m} \exp\left(-\frac{Q_o}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

Esta é a forma multicomponente do modelo virial, a qual, é necessária para calcular a contribuição de cada componente a partir duma mistura multicomponente. No entanto, a complexidade do modelo levou-nos a optar pela DSL para multicomponente expressa pela (Eq.2), com a qual, se obtêm resultados semelhantes.

Os parâmetros que são únicos para cada gás – combinação zeólitos cristalinos são K_o , Q_o , β e m_o . São determinados a partir de dados de equilíbrio para componentes puros, utilizando a forma do modelo virial para componentes puros (Eq. 10).

Os zeólitos comerciais como os que foram utilizados neste trabalho, são zeólitos cristalinos suportados. A fracção mássica de qualquer suporte deve ser tida em consideração quando se converte a contribuição em moléculas/cavidade convertida, a partir da (eq.12), para o valor desejado em mol.g^{-1} :

$$q_m^o = q_o (1 - b_f) q_m \quad (\text{Eq. 14})$$

onde b_f é a fracção mássica de recobrimento (*binder*).

4.6 Balanço material global:

A evolução da pressão ao longo do leito pode ser calculada a partir dum balanço molar global, sabendo-se o caudal molar de gás à entrada e à saída do leito:

$$A_t \varepsilon \int_0^L \frac{\partial C}{\partial t} dz + A_t \rho_s (1 - \varepsilon) \int_0^L \frac{\partial q}{\partial t} dz = F_{in} - F_{out} \quad (\text{Eq. 15})$$

Esta expressão exprime a mudança líquida no sistema gás - fase adsorvida, integrada ao longo de todo o leito. Introduzindo a equação 6, expressa em termos de pressão, obtém-se:

$$A_t \frac{dP}{dt} \int_0^L \frac{\varepsilon}{RT} dz + A_t \int_0^L \left(\frac{\varepsilon C}{T} \frac{\partial T}{\partial t} dz \rho_s + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \right) dz = F_{in} - F_{out} \quad (\text{Eq. 16})$$

Na equação 14, a derivada da pressão é em ordem ao tempo, uma vez que a queda de pressão ao longo do leito é desprezável.

4.7 Modelo da queda de pressão

Os caudais de gás à entrada e saída do leito são determinados pelas quedas de pressão no topo e na base da coluna. Estas quedas de pressão dizem respeito às válvulas de entrada/saída ou à válvula de orifício. Por uma questão de simplicidade, foi assumida uma única queda de pressão para todas as quedas de pressão ao longo do sistema.

Foi derivado um modelo empírico, no qual se ajustaram os dados relativos à queda de pressão, partindo duma expressão que descreve o fluxo através dum tubo em condições isotérmicas,

$$W = \frac{\pi}{8} \sqrt{10^6 \left(\frac{d^5}{f l} \right) \left(\frac{P_u^2 - P_d^2}{RT} \right)} \quad (\text{Eq. 17})$$

no qual, W , representa o caudal mássico através da válvula; d e l são o diâmetro e comprimento do tubo, respectivamente e f representa o factor de fricção, sendo uma função complexa de P_u e P_d .

Dividindo ambos os membros da equação 17 pela massa molecular MW e definindo um coeficiente de descarga C_D , obtém-se uma forma empírica para o cálculo do caudal molar e ajustada aos dados experimentais.

$$C_D = \sqrt{\frac{d^5}{f l MW}} \quad (\text{Eq. 18})$$

obtendo-se

$$F = C_D \frac{\pi}{8} \sqrt{10^6 \frac{(P_u^2 - P_d^2)}{MWRT}} \quad (\text{Eq. 19})$$

O coeficiente de descarga C_D é ajustado apenas ao caudal molar apropriado versus dados relativos à queda de pressão, afim de modelar a entrada/saída ou válvula orifício. As pressões P_u e P_d são, respectivamente, as pressões de topo e da base, contabilizadas na queda de pressão. As localizações no topo e na base estão de acordo com a convenção utilizada para o sentido positivo do caudal. Assim, se $P_u < P_d$, tem-se

$$F = -C_D \frac{\pi}{8} \sqrt{10^6 \frac{(P_u^2 - P_d^2)}{MWR T}} \quad (\text{Eq. 20})$$

4.8 Modelo do sistema

As restantes variáveis desconhecidas que falta calcular são os caudais molares de gás à entrada e saída de cada leito ($F_{IN}^{(1)}, F_{IN}^{(2)}, F_{OUT}^{(1)}, F_{OUT}^{(2)}$). O cálculo destes valores é iterativo.

Para a primeira metade do ciclo, tem-se,

$$F_{in}^{(1)} = f_v (P_{sup}, P^{(1)}) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$F_{in}^{(2)} = f_v (P_{ex}, P^{(2)}) \quad (\text{Eq. 22})$$

$$F_{out}^{(1)} = F_{prod} - F_{purga} \quad (\text{Eq. 23})$$

$$F_{out}^{(2)} = F_{purga} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$F_{purga} = f_{purga} (P^{(2)}, P^{(1)}) \quad (\text{Eq. 25})$$

Da mesma forma, para a segunda metade do ciclo, se pode escrever,

$$F_{in}^{(1)} = f_v (P_{ex}, P^{(1)}) \quad (\text{Eq. 26})$$

$$F_{in}^{(2)} = f_v (P_{sup}, P^{(2)}) \quad (\text{Eq. 27})$$

$$F_{out}^{(1)} = F_{purga} \quad (\text{Eq. 28})$$

$$F_{out}^{(2)} = F_{prod} - F_{purga} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$F_{purga} = f_{purga} (P^{(1)}, P^{(2)}) \quad (\text{Eq. 30})$$

onde $f_v (P_u, P_D)$ é calculado de acordo com as equações 19 e 20, de acordo com a diferença positiva ou negativa entre P_u e P_D . Por convenção, o sentido positivo do fluxo positivo vai do sentido da extremidade da alimentação à extremidade do produto.

Para calcular o caudal removido, a pressão de topo é fornecida pela regeneração do leito e a cama produzindo e o leito de produção fornece a pressão de saída. Assim, o fluxo removido tem sinal negativo, à excepção de um curto período de tempo, seguido duma troca de ciclos, quando a pressão do leito a regenerar é mais elevada face à do leito de produção.

4.9 Condições iniciais

Para cada leito, aplicam-se as seguintes condições iniciais:

$$P(0) = P_{inicial} \quad (\text{Eq. 31})$$

$$C_{init} = \frac{P_{init}}{RT_{init}} \quad (\text{Eq. 32})$$

$$C_{m,init} = y_{m,init} \cdot C_{m,init} \quad (m = 1, \dots, M-1) \quad (\text{Eq. 33})$$

$$u(z,0) = 0 \quad (\text{Eq. 34})$$

$$q_m(z,0) = q_m^0(y_{1,\text{init}} \cdot P, \dots, y_{M,\text{init}} \cdot P) \quad (m = 1, \dots, M) \quad (\text{Eq. 35})$$

$$T(z,0) = T_{\text{init}} \quad (\text{Eq. 36})$$

$$T_w(z,0) = T_{w,\text{init}} \quad (\text{Eq. 37})$$

A exceção é feita para a camada inicial. Apesar da fase adsorvida se encontrar inicialmente em equilíbrio com a fase gasosa. Desta forma a camada inicial, q_m , é calculada de acordo com a isotérmica de equilíbrio. A composição da fase gasosa inicial é assumida como sendo a do ar.

4.10 Condições fronteira

As condições limite, em cada leito, dependem do modo de operação. As duas modalidades de operação distintas que caracterizam cada um dos leitos durante um ciclo são: pressurização/produção (primeira metade do ciclo) e *blowdown*/purga (relativa à segunda metade do ciclo). No entanto, no início da primeira metade do ciclo, o gás entra no leito pressurizado, em ambas as extremidades. Esta parte da metade do ciclo será chamada de pressurização. Eventualmente, o leito pressurizado excede o leito onde se processa a purga, e o caudal de gás na extremidade do produto caracteriza-se por uma inversão, de tal forma que o fluxo através do leito possui o mesmo sentido (da alimentação à extremidade do produto). Esta parte da metade do ciclo é conhecida como produção. De igual forma, no início da segunda metade do ciclo, o gás é retirado do leito em ambas as extremidades. Esta etapa é conhecida como *blowdown*. Finalmente, quando o leito pressurizando excede o leito

onde se processa a purga, o caudal de gás que atravessa este leito possui o mesmo sentido (do produto para a extremidade da alimentação). Esta etapa é chamada purga.

Matematicamente, a etapa da pressurização distingue-se da etapa de produção pelo sinal do fluxo na extremidade do produto. Da mesma forma, a diferença entre a etapa do *blowdown* e a etapa de purga encontra-se no sinal do fluxo, na extremidade do produto. É necessário identificar as quatro modalidades de operação separadas, de forma a aplicar as condições de limite apropriadas aos leitos. As condições fronteira relativas à pressurização e *blowdown* são aplicadas imediatamente no início de cada metade do meio-ciclo. As condições fronteira são distintas para as etapas de produção e purga, respectivamente, quando o caudal de saída, F_{out} para o leito apropriado, muda de sinal.

Pressurização ($F_{out} < 0$):

$$-\varepsilon \frac{\partial C_m}{\partial z} \Big|_{z=0} = u(0,t) (y_{m,o^-} C(0,t) - C_m(0,t)) \quad (\text{Eq. 38})$$

$$-\varepsilon \frac{\partial C_m}{\partial z} \Big|_{z=l_B} = -u(l_B,t) (C_m(l_B,t) - y_{m,l_B^+} C_m(l_B,t)) \quad (\text{Eq. 39})$$

$$u(0,t) = \frac{F_{IN} R T}{A_t P} \quad (\text{Eq. 40})$$

$$-\varepsilon \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = u C C_{pg} (T_{o^-} - T(0,t)) \quad (\text{Eq. 41})$$

$$-\varepsilon \lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=l_B} = -u C C_{pg} (T(l_B,t) - T_{l_B^+}) \quad (\text{Eq. 42})$$

Produção ($F_{out} > 0$):

$$-\varepsilon D \left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=0} = u(0,t) (y_{m,o} C(0,t) - C_m(0,t)) \quad (\text{Eq. 43})$$

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (\text{Eq. 44})$$

$$u(0,t) = \frac{F_{IN} R T}{A_t P} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$-\varepsilon \lambda_g \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = u C C_{pg} (T_{o^-} - T(0,t)) \quad (\text{Eq. 46})$$

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=l_B} = 0 \quad (\text{Eq. 47})$$

Blowdown ($F_{out} > 0$):

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=l} = 0 \quad (\text{Eq. 49})$$

$$u(l,t) = \frac{F_{OUT} R T}{A_t P} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{Eq. 51})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l_B} = 0 \quad (\text{Eq. 52})$$

Purga ($F_{\text{out}} < 0$):

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{Eq. 53})$$

$$-\varepsilon D \left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z=l_B} = -u(l_B, t) (C_m(l_B, t) - y_{m,l_B^+} C(l_B, t)) \quad (\text{Eq. 54})$$

$$u(l, t) = \frac{F_{\text{out}} R T}{A_t P} \quad (\text{Eq. 55})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{Eq. 56})$$

$$-\varepsilon \lambda_g \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l_B} = -u C C_{pg} (T(l_B, t) - T_{l_B^+}) \quad (\text{Eq. 57})$$

De notar que as quantidades $u(0, t)$ e $u(l_B, t)$ são calculadas durante a etapa da pressurização. A última aplica a condição limite para o C_m e T , para $l = l_B$. A equação 54

requer a especificação de u para $l = l_B$ e para todos os intervalos de tempo, não obstante a modalidade de operação do leito.

Os valores de $y_{m,0^-}$ e T_{0^-} são determinados pela composição e temperatura da alimentação e aplicam-se somente nas etapas de pressurização/produção. Os valores de y_{m,l^+} e T_{l^+} são determinados pela composição e temperatura do gás à saída do leito alternado, ou seja,

$$y_{m,0^-}^{(1)} = y_{m,0^-}^{(2)} = y_{m,feed} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$y_{m,l^+}^{(1)} = y_m^{(2)}(l, t) \quad (\text{Eq. 59})$$

$$y_{m,l^+}^{(2)} = y_m^{(1)}(l, t) \quad (\text{Eq. 60})$$

$$T_{0^-}^{(1)} = T_{0^+}^{(1)} = T_{feed} \quad (\text{Eq. 61})$$

$$T_{l_B^+}^{(1)} = T^{(2)}(l_B, t) \quad (\text{Eq. 62})$$

$$T_{l_B^+}^{(2)} = T^{(1)}(l_B, t) \quad (\text{Eq. 63})$$

4.11 Estimativa de parâmetros

Edgar determinou os dados do equilíbrio para os componentes do ar adsorvido num zeólito do tipo 13X. Os dados para componentes puros foram determinados para uma escala de temperaturas de 50 a 70 °C e uma escala de pressões de 0-5 bar.

O factor da capacidade para zeólitos cristalinos do tipo 13X foi determinado por Miller, sendo de 0.000556 (mol/g).(moléculas/cavidade). Miller concluiu também que zeólitos do tipo 5A e 13X, manufacturados pela UOP, têm uma fracção de agente de suporte de 20-24%. Neste trabalho, assumiu-se uma fracção de 20%.

4.12 Calor diferencial de adsorção

Assumindo que a fase gasosa é ideal, o calor diferencial de adsorção, q^{diff} , está relacionado com o calor isotérico de adsorção, Q_o , pela seguinte equação:

$$q^{\text{diff}} = Q_o - RT \quad (\text{Eq. 64})$$

Usando os calores isotéricos de adsorção para componentes puros, $Q_{o,m}$, baseados no ajuste dos dados da isotérmica à equação virial (Tabela 16), os calores diferenciais de adsorção para o azoto e oxigénio a 25 °C encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros do modelo virial. ^[14]

Gás	M	β (Å ³)	K_o (moléculas/cavidade.bar)	Q_o (Kcal/mol)
Azoto	14	82,1	$4,41 \times 10^{-4}$	4,51
Árgon	38	29,8	$1,74 \times 10^{-3}$	2,91
Oxigénio	32	35,2	$1,23 \times 10^{-3}$	3,14

Em seguida, apresentam-se na tabela 17 os parâmetros do modelo utilizados e os calores diferenciais de adsorção para o azoto e oxigénio a 25 °C.

Tabela 17: Parâmetros do modelo. ^[14]

Gás	
Comprimento do leito (cm)	62,87
Raio do leito (cm)	2,347
Massa específica do zeólito (g.cm ⁻³)	1,53
Porosidade do zeólito, ϵ	0,53
Factor de capacidade do zeólito (mol/g).(moléculas.cavidade ⁻¹)	0,000556
Fracção mássica de suporte (%), b_f	20
Volume da janela do zeólito (A ³)	1150
Diâmetro da pellet do zeólito, R_p (mm)	1
Coeficiente de Dispersão Axial, D_L (cm ² .s ⁻¹)	20
Condutividade Térmica Axial, λ_L (Cal./cm.s.°C)	1,66 x 10 ⁻³
Coeficiente de transferência de massa do Oxigénio, k_{O_2} (s ⁻¹)	122
Coeficiente de transferência de massa do Azoto, k_{N_2} (s ⁻¹)	46
Massa molecular do O ₂ , MW_{O_2} (g.mol ⁻¹)	32
Massa molecular do N ₂ , MW_{N_2} (g.mol ⁻¹)	28
Capacidade Calorífica do O ₂ , C_{p,O_2} (Cal/g.°C)	6,96
Capacidade Calorífica do N ₂ , C_{p,N_2} (Cal/g.°C)	7,03
Capacidade Calorífica do leito, $C_{p,a}$ (Cal/g.°C)	0,19
Calor diferencial de adsorção do N ₂ , $q_{N_2}^{diff}$ (Cal/mol)	3918
Calor diferencial de adsorção do O ₂ , $q_{O_2}^{diff}$ (Cal/mol)	2548

4.13 Parâmetros físicos do leito

Para determinar os parâmetros físicos do leito, Miller mediu cristais do peneiro molecular 13X. A porosidade, ε , do zeólito de Oxysiv-5 foi determinada experimentalmente por Munkvold e a densidade do leito do adsorvente é dada por

$$\rho_p = (1 - \varepsilon_p) \rho_s \quad (\text{Eq. 65})$$

$$\rho_b = (1 - \varepsilon_b) \cdot \rho_p \quad (\text{Eq. 66})$$

Com o comprimento medido da secção empacotada, l_B e o raio do leito, R_b , determina-se o volume do empacotamento do leito, V_B . A massa da secção empacotada pode ser determinada a partir de ρ_b .

4.14 Parâmetros da fase gasosa

O modelo assume a fase gasosa como ideal e, conseqüentemente, os únicos parâmetros necessários são a massa molecular e a capacidade calorífica do gás ideal (assumida como constante).

4.14.1 Difusividade molecular

Utilizaram-se correlações da literatura para estimar a difusividade e a condutividade térmica efectivas axiais, assim como o coeficiente de transferência de massa para cada componente.

4.14.2 Coeficientes de transferência de massa

A transferência de massa entre o gás e a fase adsorvida num processo de separação do ar com zeólitos é controlada pela difusividade de cada gás nos macroporos das *pellets* do zeólito. Neste caso podemos aplicar o modelo da força directriz linear, para o qual, o coeficiente de transferência de massa é dado por

$$k_m = \frac{\Omega D_{e,m}}{R_p^2} \quad (\text{Eq. 67})$$

O valor utilizado de Ω na modulação dum PSA é 15. A expressão para a difusividade efectiva, $D_{e,m}$ é dada por

$$D_{e,m} = \frac{D_{p,m}}{1 + (1 - \varepsilon_p) \frac{dq_m^o}{dC_m}} \quad (\text{Eq. 68})$$

Sendo a difusividade da partícula, $D_{p,m}$, dada por

$$D_{p,m} = \frac{D_m}{\tau} \quad (\text{Eq. 69})$$

Utilizou-se um $\varepsilon_p = 0.33$ e uma tortuosidade $\tau = 3$ para *pellets* 5A de 0,7 mm. Utilizando *pellets* 13X de 1 mm e sabendo que ambos os cristais são obtidos por processos idênticos, com *pellets* de diâmetros similares, assumiram-se valores idênticos de ε_p e τ .

4.14.3 Conductividade térmico axial.

Pode-se estimar a condutividade térmica axial para a fase gasosa a partir da analogia para a transferência de calor e massa:

$$\lambda_g = C C_{vg} D \quad (\text{Eq. 70})$$

A estimativa é 2 ordens de valor superior à condutividade térmica do zeólito, tendo em conta que a condutividade térmica da fase sólida é insignificante, comparativamente à do gás.

4.14.4 Capacidade calorífica do leito

Para calcular a capacidade calorífica do leito foi utilizado um valor de 0.19 de cal/g.°C, o qual, é uma estimativa razoável para zeólitos Oxysiv-5, do tipo 5A, similares aos zeólitos do tipo 13X.

4.15 Parâmetros da válvula para a alimentação/exaustão e placa orifício

Tal como já foi referido, as válvulas de alimentação/exaustão foram modeladas de acordo com a equação 17. O fluxo molar de ar através de uma válvula foi medido numa escala de pressões de alimentação de 1 a 5 bar. O coeficiente da descarga, C_D , foi ajustado a estes dados, obtendo-se um valor para C_{DV} de 0.01.

4.15.1 Coeficiente da válvula de orifício na purga

De maneira similar às válvulas de alimentação/exaustão, o fluxo molar de ar através da válvula de orifício na purga foi medido ao longo duma escala de pressões da alimentação. Com o ajuste dos dados para a queda de pressão, este valor encontra-se na gama de 0.001 a 0.02.

4.16 Avaliação de parâmetros por simulação de curvas de ruptura

Na figura 12 mostra-se a resposta dinâmica para uma alimentação contendo azoto e, seguidamente, alimentada com oxigénio, onde se pode ver a previsão do modelo para os tempos de ruptura do azoto e do oxigénio, assim como a forma das suas curvas.

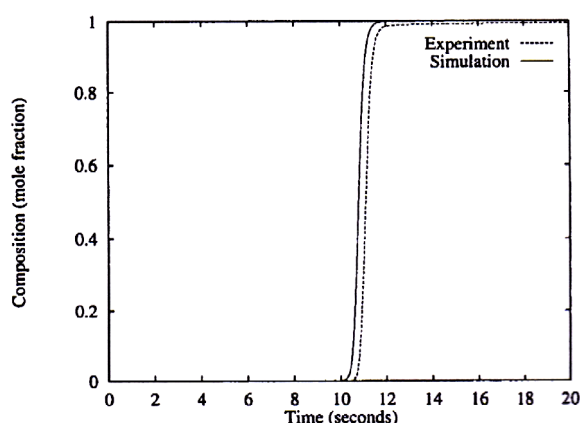


Figura 12: Resposta dinâmica para uma alimentação de azoto seguida duma alimentação com oxigénio. Previsão do modelo para os tempos de ruptura do azoto, oxigénio e forma das suas curvas. ^[14]

4.17 Efeitos térmicos

Na figura 13, mostra-se o decaimento da temperatura do leito, para um período de tempo de 200 s (intervalo de tempo típico para uma simulação dum ciclo de PSA). Pode-se verificar pela análise desta figura que, durante este período de tempo e, apesar duma variação de 8 °C na temperatura, os leitos de pequenas dimensões se comportam como isotérmicos.

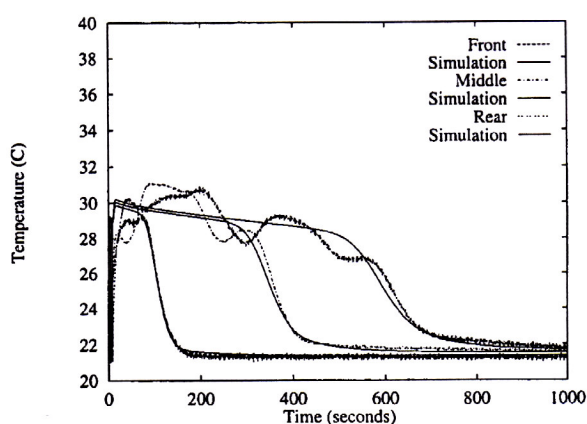


Figura 13: Resposta dinâmica das temperaturas do leito a uma perturbação em degrau para uma alimentação de azoto, em fracções molares de 0 a 1, para $t = 0$ s e $q^{\text{diff}} = 3233 \text{ cal.mol}^{-1}$. [14]

5. Controlo do PSA [1,11,13,19]

5.1 Sistemas de controlo

Os sistemas de controlo são amplamente utilizados na indústria. Os sistemas com realimentação (*Feedback Control*) são uma técnica importante, muito utilizada nas indústrias de processos químicos, possuindo como principais vantagens:

1. A acção correctiva ocorre assim que a variável controlada se desvia do set-point, independentemente da fonte e do tipo de perturbação verificada;
2. Requer conhecimentos mínimos sobre o processo a ser controlado, não sendo necessário um modelo matemático do processo, apesar de ser útil para o projecto do sistema de controlo;
3. O controlador PID é versátil e robusto. Efectuando-se perturbações no processo e reajustando o controlador obtêm-se, geralmente, um controlo satisfatório.

Existem igualmente desvantagens neste tipo de controlo, destacando-se:

1. Nenhuma acção correctiva é efectuada quando se verifica um desvio na variável controlada. Assim, o controlo ideal (onde a variável controlada não se desvia do *set-point* estabelecido ou quando são efectuadas mudanças) é, teoricamente, impossível;
2. Não fornece acção de controlo preditiva, afim de compensar os efeitos causados por perturbações conhecidas ou mensuráveis;
3. Este tipo de controlo não é satisfatório para processos que possuam elevadas constantes de tempo e/ou atrasos. Quando se efectuam grandes perturbações no sistema, e de forma frequente, pode operar-se o processo de forma contínua, num estado transiente, sem nunca se alcançar o estado estacionário;
4. Nalguns casos, a variável controlada não pode ser medida *on-line* e, conseqüentemente, o controlo por realimentação não é praticável.

Nos casos em que o controlo por realimentação não é, por si só, satisfatório, o controlo por antecipação fornece melhorias significativas. No entanto, se se utilizar este tipo de controlo, as perturbações efectuadas *on-line*, devem ser medidas ou estimadas.

5.2 Controlo por antecipação (*Feedforward*)

Neste tipo de controlo, a ideia básica consiste em medir variáveis de carga importantes e efectuar uma acção correctiva antes de perturbarem o processo. Por oposição, o controlo do tipo de realimentação, não efectua nenhuma acção correctiva até se verificar uma perturbação no processo e se ter gerado um sinal de erro.

Apesar de possuir vantagens em relação ao controlo por realimentação, existem algumas desvantagens:

1. As perturbações efectuadas devem ser medidos em tempo real. Em muitos casos, tal é impraticável;
2. Afim de se poder utilizar eficazmente este tipo de controlo, é necessário possuir pelo menos um esboço do modelo. Em particular, é necessário saber a resposta da variável controlada às variações efectuadas nas variáveis de carga, assim como nas variáveis manipuladas. A qualidade do controlo por antecipação depende da exactidão do modelo do processo;
3. Os controladores ideais deste tipo conseguem, de forma teórica, o controlo perfeito. Na prática, no entanto, podem ser impossíveis de conceber. Apesar disto, as aproximações práticas a controladores ideais fornecem, frequentemente, um controlo muito eficaz.

Este tipo de controlo não teve uma ampla utilização nas indústrias de processos até aos anos 60. Apesar disto, os conceitos básicos inerentes a este tipo de controladores datam de 1925, altura em que foi desenvolvido um sistema de controlo de nível, com três elementos, para cilindros de caldeira. Na Figura 14 apresentam-se diagramas de blocos simplificados para o sistema de controlo por antecipação e realimentação.

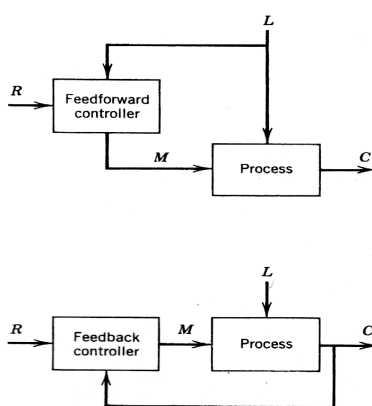


Figura 14: Diagramas de blocos de controlo do tipo realimentação e antecipação.^[11]

5.4 Controlo do PSA

Para o PSA, implementou-se um sistema de controlo com realimentação simples, tal como se mostra na figura 15 (a componente por antecipação, FF, não foi considerada, mas apenas a porção assinalada a tracejado).

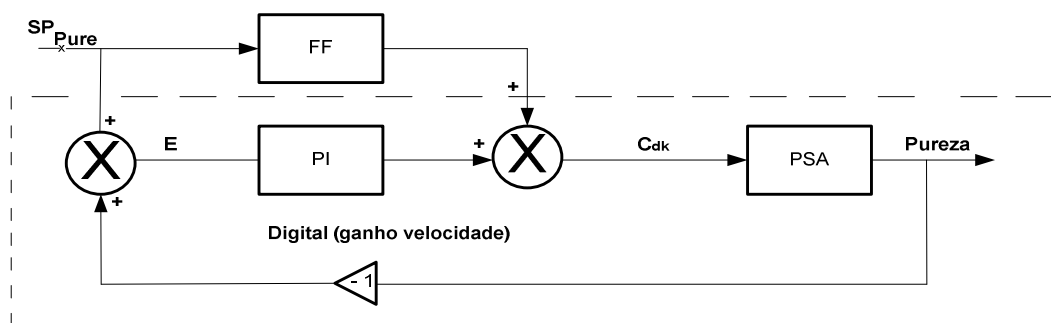


Figura 15: Sistema de controlo simples com realimentação para um PSA. ^[1]

Escolheu-se como variável manipulada o caudal da válvula de purga. A variável controlada é a pureza do produto obtida, calculada de acordo com a (Eq. 71)

$$\text{Pureza} = \frac{\text{moles de O}_2 \text{ que saem como produto}}{\text{moles totais que saem}} \quad (\text{Eq. 71})$$

Da mesma forma, a recuperação do oxigénio, em cada ciclo, é dada por

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{moles de O}_2 \text{ que saem como produto} - \text{moles usadas na purga}}{\text{moles de O}_2 \text{ alimentadas na alimentação e pressurização}} \quad (\text{Eq. 72})$$

O algoritmo PI implementado foi da forma:

$$C_{d_k} = C_{d_{k-1}} + K_c (e_k - e_{k-1} + t_{\text{cycle}} e_k / \tau_i) \quad (\text{Eq. 73})$$

Onde C_d representa o coeficiente da válvula da purga, (limitada entre 0.001 e 0.008; valor nominal 0.0025), “e” o erro na pureza média do produto, t_{cycle} é o tempo do ciclo e K_c e τ_i os parâmetros do controlador PI. Esta forma “discretizada” do algoritmo PI é a correspondente a o algoritmo de velocidade [1]. A válvula de purga é mostrada como uma de tipo orifício no esquema do equipamento, substituída aqui por uma válvula de controlo com coeficiente de descarga semelhante. Foram utilizados um $K_c = 0.005$ e um $\tau_i = 5$ s.

As simulações que se mostram a seguir mostram o comportamento em estado estacionário cíclico (CSS) do PSA para a produção de oxigénio. As colunas do PSA encontram-se inicialmente cheias de ar, a 1,01 bar, a 297 K, constante para todas as simulações efectuadas. Ao activar o funcionamento do PSA, o controlador é mantido em automático, com um valor pré-estabelecido da pureza média em 60 %. O objectivo desta

simulação é apresentar o processo de arranque do PSA, até se atingir o estado estacionário cíclico.

Na figura 16 mostra-se o histórico da pressão para os primeiros 40 ciclos. Esta varia entre 1,95 (na etapa de purga) e 4,95 bar (na etapa de produção). Na figura 19 mostra-se a variação da pureza instantânea do PSA, conforme se aproxima ao CSS. Observa-se que, ao fim de 10 ciclos de funcionamento da coluna, se aproxima do estado estacionário cíclico (CSS). Na figura 18 estão registrados a variação da pureza média e recuperação do PSA, para a mesma simulação. A unidade atinge uma pureza média final de 60 % e uma recuperação de 49 %.

Após se atingir o estado estacionário cíclico, já garantido a partir do ciclo 40, introduz-se uma perturbação em degrau, no ciclo 45, na pureza pré-estabelecida de 0,60 a 0,65. O efeito desta perturbação, na pureza instantânea, de Oxigênio.

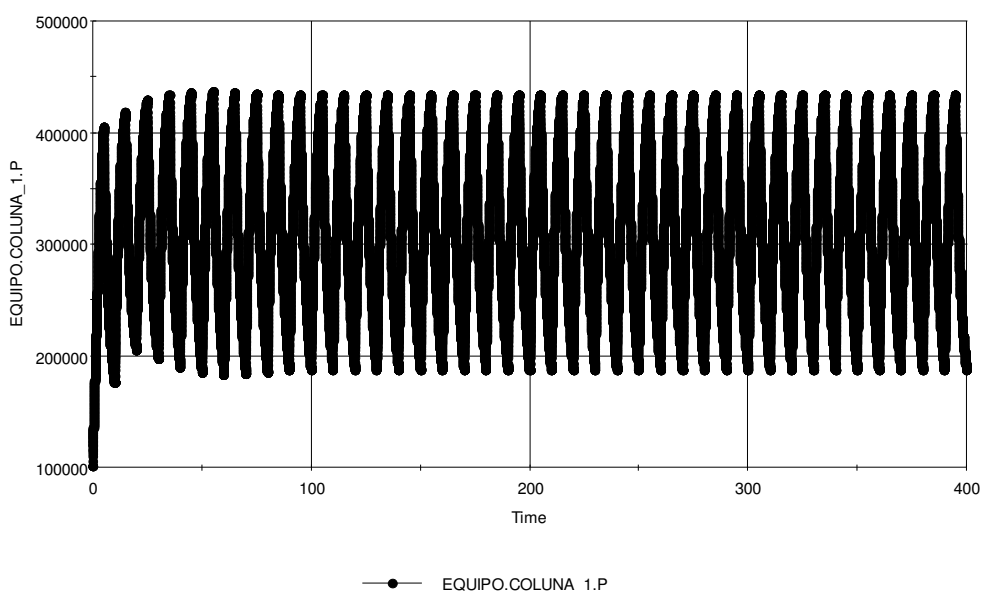


Figura 16: Evolução da pressão na coluna do PSA até atingir o estado-estacionário cíclico.

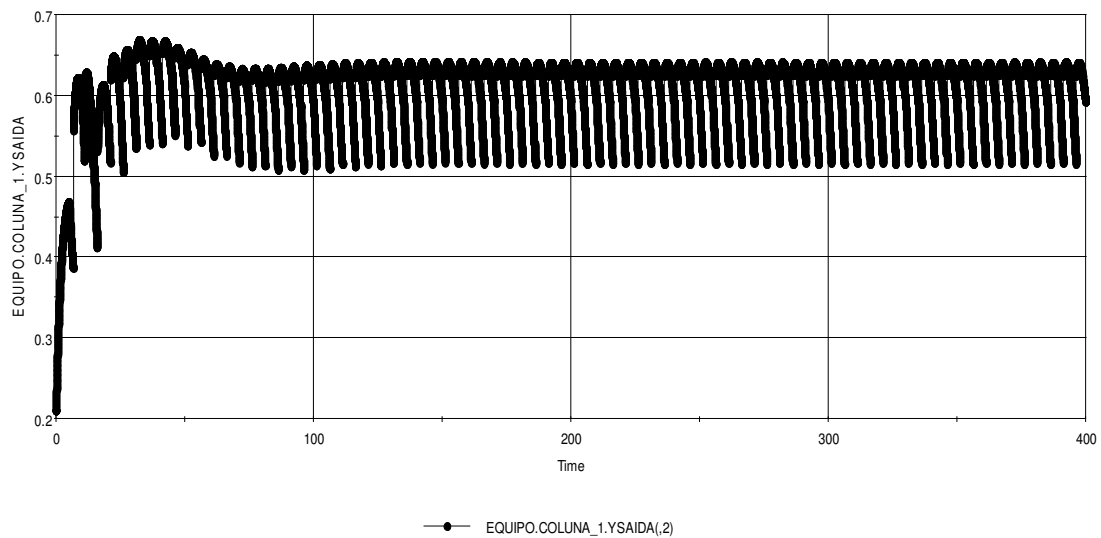


Figura 17: Evolução da fracção de Oxigênio na coluna do PSA até atingir o estado-estacionário cíclico.

Nas figuras 18 e 19 mostra-se a evolução da pureza e recuperação ao longo do tempo para um PSA com controlador PI, assim como da pureza instantânea à saída do PSA, após perturbação no 5º ciclo.

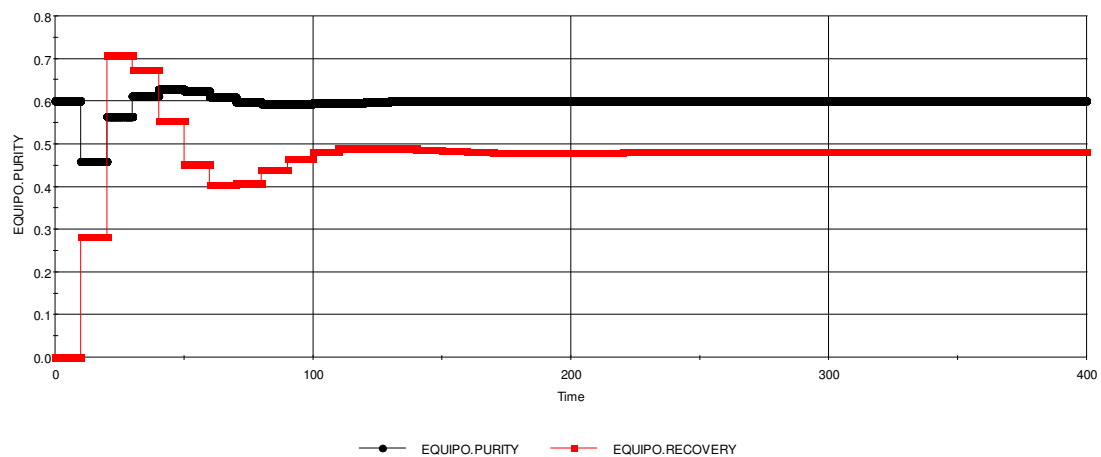


Figura 18: Evolução da pureza e recuperação ao longo do tempo para um sistema PSA com um controlador PI.

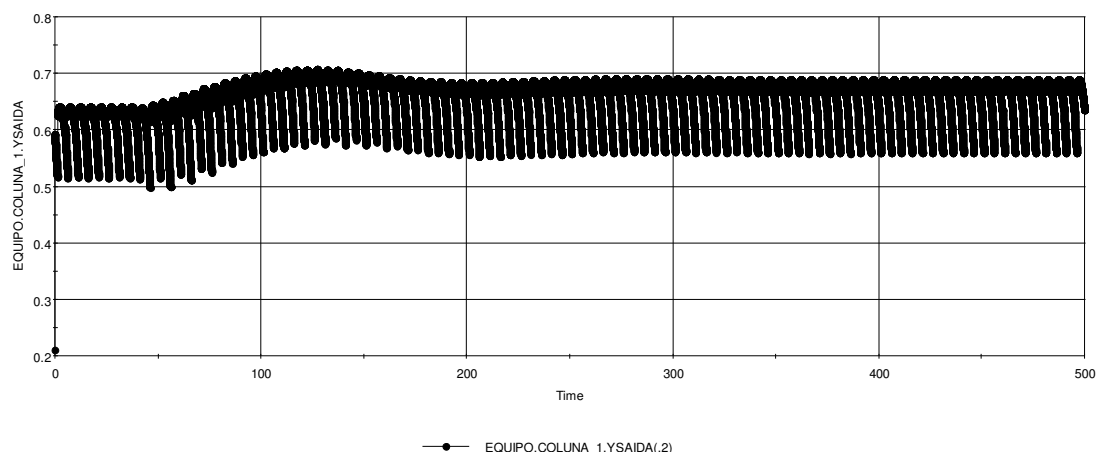


Figura 19: Evolução da pureza instantânea à saída do PSA após perturbação no 5º ciclo no valor pré-estabelecido da pureza média de 0,60 a 0,65.

A partir de 15 ciclos após a perturbação, a variação instantânea da pureza do oxigénio começa, aparentemente, a estabilizar. No entanto, só após 25 ciclos se verifica que a pureza média, no oxigénio, estabiliza em torno dos 65 %, tal como se observa na figura 20.

O sistema de controlo, por manipulação da válvula de purga consegue acertar o novo valor pré-estabelecido em, cerca de 25 ciclos. Esta acção de controlo, traduzida na variação do coeficiente da válvula, está registrada na figura 21. Esta acção acompanha a estabilização da pureza média, ao comparar ambas as figuras (20 e 21, respectivamente). O valor do coeficiente da válvula oscila entre 0.0023 (valor estabilizado na fase anterior, para um valor pré-estabelecido de 0.60, i.e., “bias” = 0.0023) e 0.004, convergindo para um valor final de 0.0030. Esta gama de valores mantém-se dentro do mínimo (0.001) e máximo (0.008), já predefinidos. Daqui se pode concluir que a válvula operou sem atingir os seus extremos de funcionamento.

Com este exemplo demonstra-se a possibilidade da implementação de um circuito de controlo com realimentação simples, com um controlador PI, manipulando a válvula de purga, na unidade de PSA, apresentada na figura 15. Ainda assim, o número de ciclos utilizado para se estabilizar o valor pré-estabelecido, deverá diminuir, quando a componente de controlo por antecipação seja implementada, tal como se mostra no diagrama de blocos da figura 14.

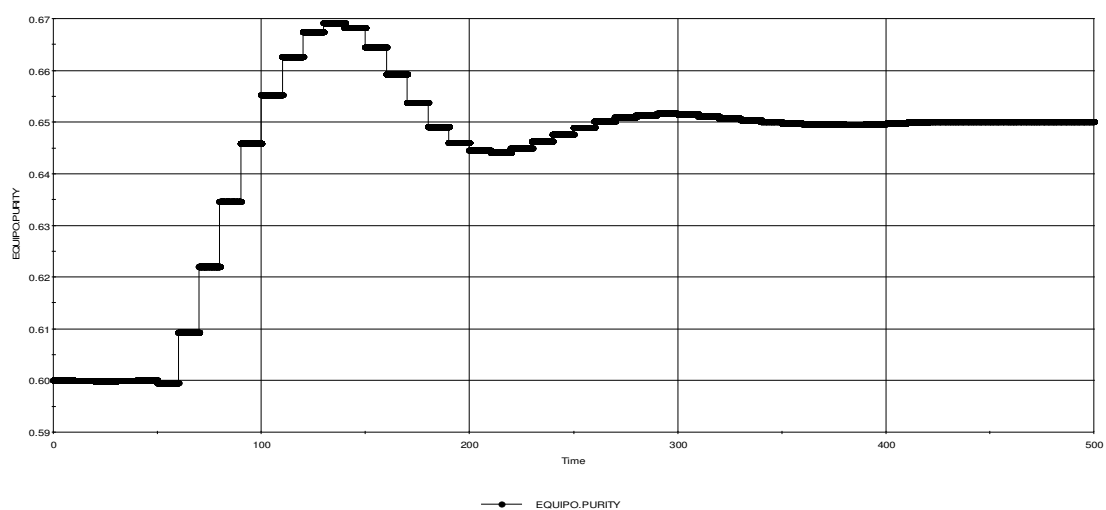


Figura 20: Evolução da pureza média no PSA após perturbação no 5º ciclo no valor pré-estabelecido da pureza média de 0,60 a 0,65.

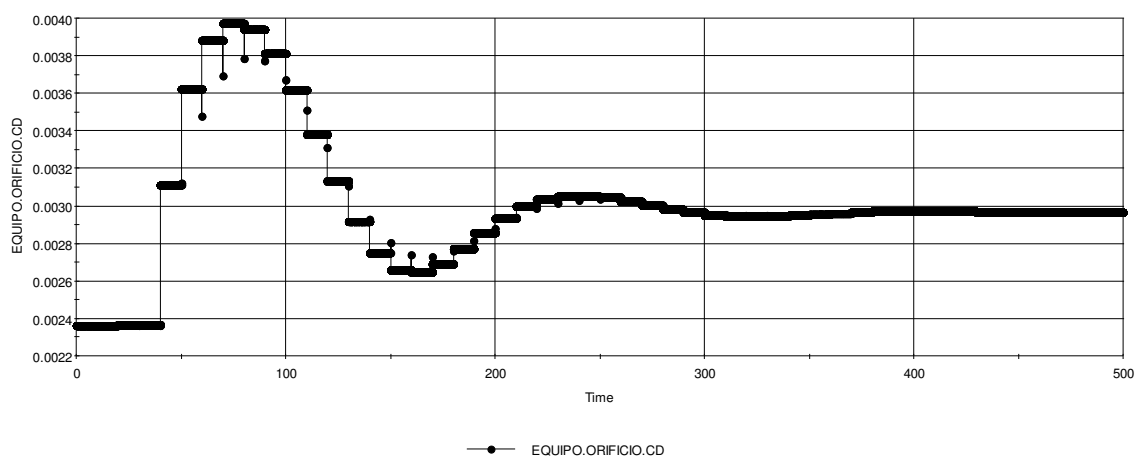


Figura 21: Variação do coeficiente de abertura da válvula (variável manipulada) ante uma perturbação no ciclo nº 5 do valor pré-estabelecido da pureza média.

6. Conclusões e trabalho futuro

Com base nos ajustes efectuados com o modelo Dual-Site Langmuir, obtiveram-se os parâmetros b_1 , b_2 , q_{m_1} e q_{m_2} para o azoto e oxigénio para a gama de temperaturas de 203,15 a 323,15 K e verificou-se que esta DSL se ajustava bem, tanto para componentes puros como misturas.

Atendendo aos diferentes processos para obtenção do Oxigénio a partir do ar, podemos afirmar que, para pequenas/médias aplicações comerciais, os processos envolvendo membranas e com modulação de pressão são preferíveis aos da destilação criogénica. Uma vez que os custos de produção aumentam linearmente com a capacidade para o caso das membranas e do PSA, tal não acontece com a destilação criogénica. Desenvolvimentos tecnológicos na área das membranas e do PSA (no caso da optimização) fazem com que estas duas tecnologias compitam entre si na produção do Oxigénio.

Atendendo à pureza e recuperação do O_2 para o PSA considerado tem-se que, para uma temperatura da alimentação de 298,15 K e uma pressão da alimentação de 2,0 e 4,5 bar, efectuaram-se simulações com o programa gPROMS, tendo-se obtido uma recuperação de 49 % com uma pureza de 60 %. Obteve-se um estado estacionário a partir de 10 ciclos de simulação.

Utilizando um controlador PI e escolhendo como variável manipulada o caudal da válvula de purga, conseguiu-se controlar as perturbações no valor pré-estabelecido de pureza, de 60 a 65 %, estabilizando-se a resposta do sistema em 25 ciclos.

Como trabalho futuro, dever-se-ão estudar os efeitos térmicos no sistema PSA e consequente evolução na pureza e recuperação obtidas para o Oxigénio.

No que respeita ao esquema de controlo considerado, dever-se-á implementar a componente de controlo por antecipação, com o intuito de reduzir o número de ciclos na estabilização do sistema ante perturbações no valor pré-estabelecido para a pureza.

7. Bibliografia

1. Stuttgart Bitzer, Mathias, *Control of Periodically Opened Adsorption Processes*, PhD Thesis, University, 1038, VDI Verlag, Düsseldorf, 2004.
2. Cardoso, Eduardo, *Adsorption of Nitrogen, Oxygen, Argon and ternary mixtures of these gases in 13X molecular sieve*, 83 (259), 28_38, 2005.
3. Jayaraman, Ambalavanan; Yang, Ralph T.; Cho, Soon-Haeng; Bhat, Thirumaleshwara S.G.; Choudary, Venkateshwarlu N., *Adsorption of Nitrogen, Oxygen and Argon on Na-CeX Zeolites*, 8, 271_278, 2002.
4. Kaifeng Air Separation Group Co. Ltd., *Technical Documentation*, January 2000.
5. Mathias, Paul M.; Kumar, Ravi; Moyer, J. Douglas; Schork, Jr. and Joan M.; Srinivasan, Sree R.; Auvil, Steven R.; Talu, Orhan, *Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2477_2483, 1996.
6. Miller, G. W.; Ikels, K. G., *Equilibria of Nitrogen, Oxygen, Argon and Air in Molecular Sieve 5A*, 33 (2), 194_201, 1987.
7. Myers, A. L., *Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials*, AIChE, 48 (1), 145_160, 2002.
8. Rodrigues, Alírio E.; Silva, A. C. José; Bárcia, S. Patrick, *Separation by Fixed Bed Adsorption of Hexane Isomers in Zeolite Beta Pellets*, 45, 4316_4328, 2006.
9. Ruthven, Douglas M., *Sorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, and Binary Mixtures of these Gases in 5A Molecular Sieve*, AIChE, 22 (4), 753_765, 1976.

10. Ruthven, Douglas M.; Farooq, Shamsuzzaman; Knabel, Ken S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., 1994.
11. Seborg, Dale A., *Process Dynamics and Control*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 2004.
12. Seader, J. D.; Henley, J. Ernest, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc, 1998.
13. Silva, Carlos M.; da Silva, Francisco A., *On Simulating a Fixed Bed and cyclic Adsorption Separation Process*, 2005.
14. Teague, Kenneth G.; Edgar, Jr. and Thomas F., *Predictive Dynamic Model of a Small Pressure Swing Adsorption Air Separation Unit*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38 (10), 3761_3775, 1999.

8. Patentes

15. Dee, et al. *High purity Oxygen production by Pressure Swing Adsorption*, US Patent no.6,767,386. July 27, 2004.
16. Hawai, et al. *Method and apparatus for producing nitrogen*, US Patent no.6,767,386. July 27, 2004.
17. Hayashi, et al. *Oxygen production process by pressure swing adsorption separation*, US Patent no. 5,985,003. November 16, 1999.
18. Kane, et al. *Pressure swing adsorption process and apparatus*, US Patent no. 6,245,127. June 12, 2001.
19. Kapoor, et al. *High pressure purge pressure swing adsorption process*, US Patent no. 6,083,299. July 4, 2000.
20. Kim , et al. *Concentrating chamber in oxygen concentrating apparatus*, US Patent no. 6,793,719. September 21, 2004.
21. Labasque, et al. *PSA process using an aggregated adsorbent consisting of a zeolite phase and a binder*, US Patent no. 6,258,152. July 10, 2001.
22. Lomax, Jr. *High recovery PSA cycles and apparatus with reduced complexity*, US Patent no. 6,858,065. February 22, 2005.
23. Masini, et al. *Exchanged zeolites X, in particular exchanged with lithium, their process of preparation and their use as adsorbents of nitrogen in the separation of the gases of the air*, US Patent no. 6,806,219. October 19, 2004.
24. Yagi, et al. *Oxygen enriching apparatus, controller for the oxygen enriching apparatus, and recording medium for the controller*. US Patent no. 6,837,244. January 4, 2005

ANEXOS

ANEXO A: Patentes consultadas

United States Patent

6,858,065

Lomax, Jr.

February 22, 2005

High recovery PSA cycles and apparatus with reduced complexity

Abstract

A pressure swing adsorption process including the step of separating a gas mixture by absorbing a gas component in adsorbent beds provided within vessels, where the separating step has at least a two-stage pressure equalization and is performed with no more than five valves per vessel of the plurality of vessels. The process includes an adsorption step, a first pressure equalization step having at least two stages where the pressure decreases, a purge step, and a second pressure equalization step having at least two stages where the pressure increases. A pressure swing adsorption system is provided with vessels each having a first opening connected to a source manifold via a first valve and connected to a waste manifold via a second valve, and a second opening connected to a product manifold via a third valve and connected to an equalization conduit via a fourth valve and a fifth valve.

United States Patent

6,837,244

Yagi, et al.

January 4, 2005

Oxygen enriching apparatus, controller for the oxygen enriching apparatus, and recording medium for the controller

Abstract

A small oxygen enriching apparatus which can supply oxygen-enriched gas at high flow rate without imparting unnatural sensation to a user, as well as a controller and recording medium therefore. In step 100, a judgment is made as to whether a flow rate

set by use of a flow-rate setting unit 47 is equal to or less than a continuous base flow rate (2 liters/min). When the set flow rate is a low flow rate of not greater than 2 liters/min, breath-synchronized operation is not performed (continuous supply is to be performed), and therefore, in step 110, oxygen-enriched gas is supplied continuously at the set flow rate. When the set flow rate is a high flow rate of greater than 2 liters/min, breath-synchronized operation is to be performed (supply during the inhalation period only of each breathing cycle), and therefore, in step 120, oxygen-enriched gas is continuously supplied at the continuous base flow rate. In step 140, in order to perform breath-synchronized operation, control for opening and closing an electromagnetic valve 45 is performed. That is, oxygen-enriched gas is supplied during the inhalation period only of each breathing cycle, and supply of oxygen-enriched gas is stopped during the exhalation period.

United States Patent

6,806,219

Masini, et al.

October 19, 2004

Exchanged zeolites X, in particular exchanged with lithium, their process of preparation and their use as adsorbents of nitrogen in the separation of the gases of the air

Abstract

The present invention relates to zeolites X, most of the exchangeable sites of which are occupied by lithium and di- and/or trivalent cations, having an improved thermal stability and an improved crystallinity with respect to zeolites of the prior art with the same degree of exchange of lithium and of di- and/or trivalent cations. The zeolites of the present invention are particularly effective as adsorbents of the nitrogen present in various gas mixtures and are well suited to the noncryogenic separation of the gases of the air.

United States Patent

6,793,719

Kim, et al.

September 21, 2004

Concentrating chamber in oxygen concentrating apparatus

Abstract

A concentrating chamber in an oxygen concentrating apparatus is provided, in which a process for adsorbing nitrogen to concentrate oxygen is performed in a single case. The concentrating chamber in an oxygen concentrating apparatus includes: a casing having upper and lower openings; an adsorption unit for performing an oxygen concentration through a compressed air and counter-flowing the stored oxygen to perform a nitrogen rinsing in the casing; a check valve operating according to a predetermined pressure, for supplying the oxygen concentrated in the adsorption unit and rinsing the nitrogen adsorbed in the adsorption unit; and upper and lower manifolds for supplying the concentrated oxygen through the upper and lower ends of the casing, or supplying the compressed air and simultaneously exhausting the rinsed nitrogen, through the upper and lower ends of the casing. The concentrating chamber in an oxygen concentrating apparatus includes at least two casings.

United States Patent

6,767,386

Kawai, et al.

July 27, 2004

Method and apparatus for producing nitrogen

Abstract

CMS adsorbents having suitable indexes are used to improve greatly the performance of nitrogen-producing apparatuses where nitrogen is obtained from the air with a PSA method, so as to improve the efficiency of nitrogen production. A nitrogen PSA apparatus is formed with two adsorbing columns where an adsorption step and a regeneration step are performed alternatively and periodically. The adsorption step is for adsorbing oxygen and

conducting nitrogen to a product tank with the supply of compressed air from an air compressor, and the regeneration step for releasing the adsorbed gas after the adsorption step. The adsorbing columns are filled with a carbon molecular sieve (CMS) that selectively adsorbs oxygen as an adsorbent. The CMS adsorbs an oxygen/nitrogen amount of 50% of the saturated adsorption amount with a period TO/TN starting from oxygen/nitrogen supply, wherein TO is 5.about. 10 seconds and TN is larger than TO by more than 41 times.

United States Patent

6,544,318

Dee, et al.

April 8, 2003

High purity oxygen production by pressure swing adsorption

Abstract

Pressure swing adsorption process for the recovery of high purity oxygen from a feed gas comprising oxygen, nitrogen, and argon. The process includes a forward flow stage which comprises (a) passing the feed gas into a first adsorption zone containing an adsorbent selective for the adsorption of nitrogen over oxygen and argon, and withdrawing therefrom a nitrogen-depleted intermediate gas; (b) passing the nitrogen-depleted intermediate gas into a second adsorption zone containing an adsorbent which is selective for the adsorption of nitrogen over argon and selective for the adsorption of argon over oxygen; (c) withdrawing an oxygen-enriched product gas from the second adsorption zone; and (d) terminating the passing of feed gas into the first adsorption zone and withdrawing an oxygen-enriched depressurization gas from the second adsorption zone in the same flow direction as (c). During (a) or during (d), nitrogen breakthrough from the first adsorption zone can occur and nitrogen can be adsorbed in the second adsorption zone.

United States Patent

6,258,152

Labasque , et al.

July 10, 2001

PSA process using an aggregated adsorbent consisting of a zeolite phase and a binder

Abstract

A PSA process for separating a gas flow, such as air, containing a first gas compound, such as nitrogen, which is adsorbed preferentially on an adsorbent, and a second gas compound, such as oxygen, which is adsorbed less preferentially on the adsorbent than the first gas compound. The adsorbent is formed by an aggregate comprising a zeolite phase and a binder, and contains elements Si, Al, Li, Na, Mg, K and Ca, the total proportions of these elements in the adsorbent being such that the Si/Al ratio is between 1 and 2.4, the Na/Li ratio is between 0.012 and 0.300, the Mg/Li ratio is between 0.012 and 0.400, the Ca/Li ratio is between 0.012 and 0.200, and the K/Li ratio is between 0.00 and 0.060.

United States Patent

6,245,127

Kane, et al.

June 12, 2001

Pressure swing adsorption process and apparatus

Abstract

A low pressure swing adsorption process and apparatus for the recovery of carbon dioxide from multi-component gas mixtures, utilizing the simultaneous purge and evacuation of opposite ends of the adsorbent(s) to effect controlled depressurization in the adsorbed bed(s) to maintain the constant purity of a carbon dioxide-enriched product stream recovered from the adsorbed inlet(s).

United States Patent

6,083,299

Kapoor, et al.

July 4, 2000

High pressure purge pressure swing adsorption process

Abstract

A high pressure purge is incorporated into the cycle of a PSA process designed for the recovery of strongly adsorbed product gas from a gas mixture. The high pressure purge stream is obtained by compressing the low pressure cocurrent purge step that precedes the countercurrent depressurization or evacuation step. The high pressure purge step is included in the cycle following the adsorption step of the process.

United States Patent

5,985,003

Hayashi, et al.

November 16, 1999

Oxygen production process by pressure swing adsorption separation

Abstract

In order to provide a pressure-swing-adsorption oxygen production process which can maintain the product recovery at a high level while enhancing the oxygen productivity and reducing the unit power consumption, a pressure recovery step is carried out in which communication is provided between an outlet end of an adsorption column which has completed an adsorption step and an outlet end of an adsorption column which has completed a regeneration step, and in which gas remaining in the adsorption column which has completed the adsorption step is collected within the adsorption column which has completed the regeneration step; and simultaneously with the pressure recovery step, a gas mixture which has approximately the same composition as feed gas mixture is introduced into at least one of the adsorption column which has completed the

adsorption step and the adsorption column which has completed the regeneration step through the inlet end.

ANEXO B: Ajustes efectuados

Fizeram-se os ajustes dos b_i 's e dos d_i 's para cada substância estudada. Os gráficos dos ajustes efectuados encontram-se nas figuras 18 a 20.

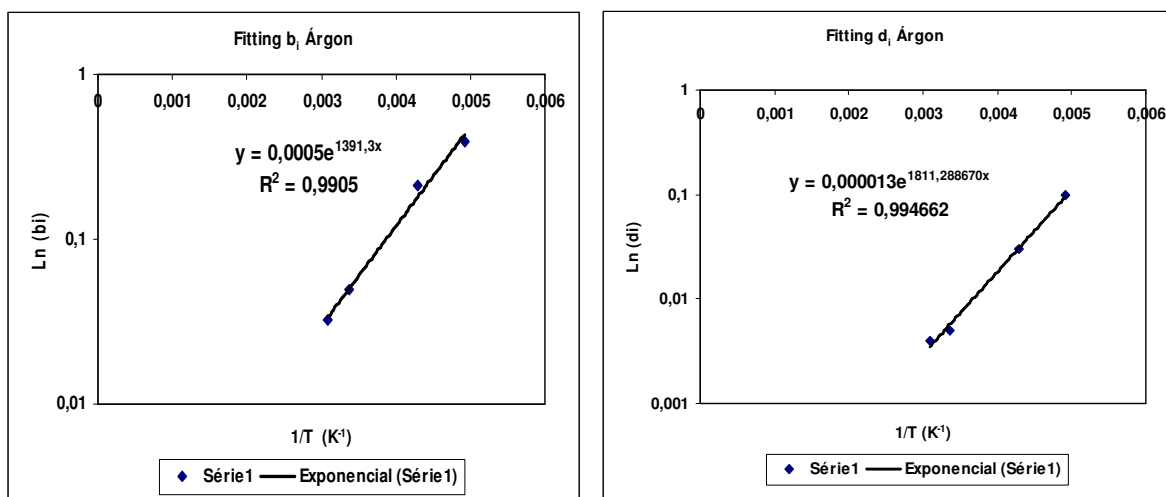


Figura 22: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o árgon para as temperaturas 203,15 a 323,15 K.

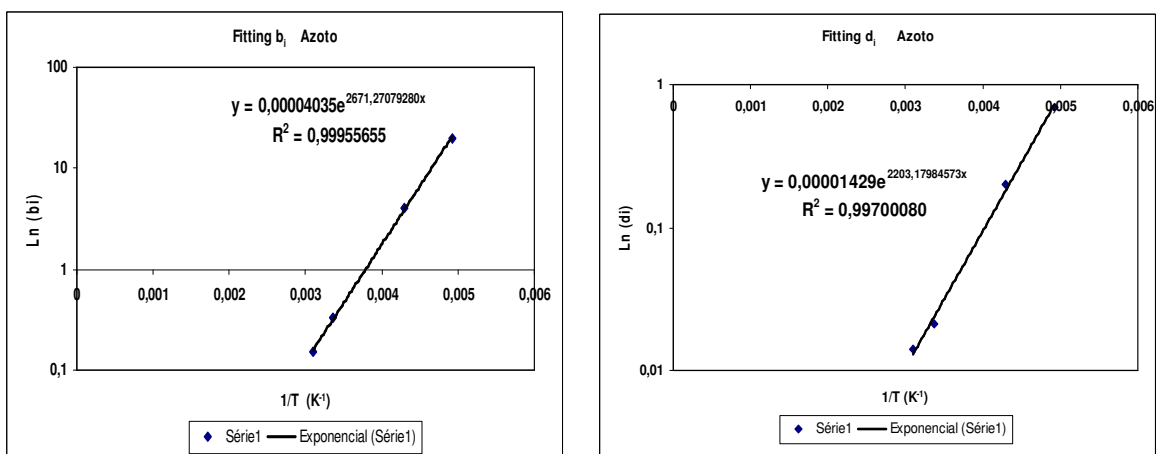


Figura 23: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o azoto para as temperaturas 203,15 a 323,15 K.

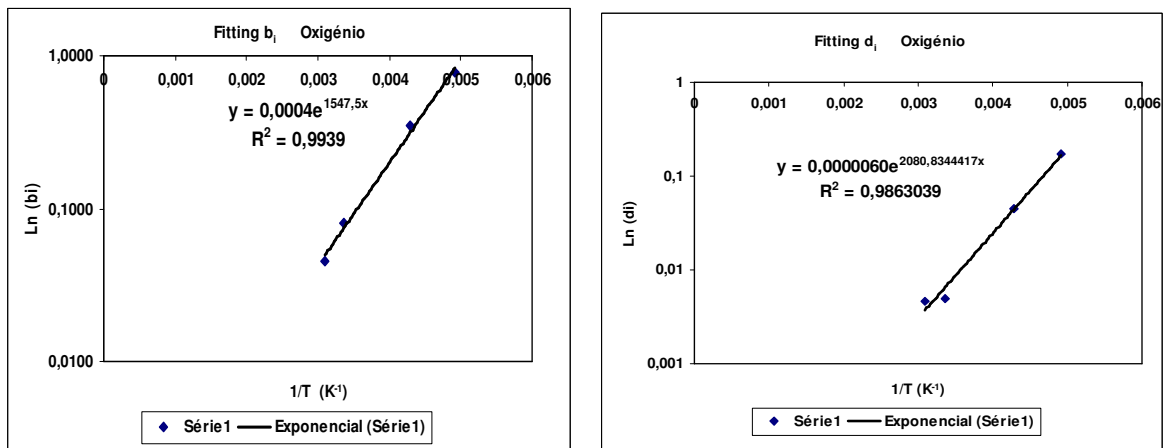


Figura 24: Ajustes dos b_i 's e d_i 's para o oxigênio para as temperaturas 203,15 a 323,15 K

